DIE NATURWISSENSCHAFTEN

30. Jahrgang | 14. August 1942 | Heft 33

Zur Geschichte des Energiesatzes[1]).

Von F. HUND, Leipzig.

Die Erinnerung an J. ROBERT MAYERS Abhandlung „Über Kräfte der unbelebten Natur", die vor 100 Jahren erschien, lenkt den Blick auch auf die Geschichte der Vorstufen des allgemeinen Energiesatzes. Die wichtigste dieser Vorstufen ist der *Energiesatz der allgemeinen Mechanik*. Seine Erfassung liegt fast 300 Jahre zurück, wenn wir auf die wesentlichen Teilerkenntnisse achten, 200 Jahre, wenn wir die letzte Vollendung meinen. Es ist lehrreich, die Entwicklung dieser Vorstufe und das Verhältnis der allgemeinen Fassung zu ihr zu betrachten.

Der Energiesatz der Mechanik.

In der fertigen Form besagt dieser Satz der Mechanik: Die Summe aus kinetischer Energie (durch die jeweiligen Geschwindigkeiten der Körper bestimmt) und potentieller Energie (durch die jeweiligen Lagen bestimmt) ändert sich während der Bewegung nicht in einem abgeschlossenen System, in dem von der Reibung abgesehen werden kann:

$$\tfrac{1}{2}\sum_{\nu} m_\nu v_\nu^2 + U(x_1, y_1, z_1, x_2 \ldots z_n) = E = \text{const}.$$

Der Satz ist keine notwendige Folge der Grundgleichungen der Mechanik; er folgt aus diesen unter der Voraussetzung, daß die Kräfte sich zusammensetzen lassen aus Kräften zwischen je zwei Massenpunkten in der Richtung der Verbindungslinie. Diese vollendete Form gab ihm im wesentlichen DANIEL BERNOULLI (1748) schrittweise durch Verallgemeinerung[2]). EULER benutzte ihn vorher für einen einzigen Körper im Zentralfeld. Älter ist er für das Schwerefeld an der Erdoberfläche.

Die bloße Betrachtung des Satzes läßt drei Stufen seiner Entdeckung erwarten: den Begriff der potentiellen Energie (Masse mal Schwerpunktshöhe), die Bedeutung der Größe $\sum mv^2$ und die Beziehung zwischen dieser Größe und dem Produkt aus Gesamtmasse und Schwerpunktshöhe. Es ist anzunehmen, daß diese Erkenntnisse bei den großen Begründern der Mechanik, GALILEI, HUYGENS, NEWTON, irgendwann auftreten. Es zeigt sich, daß HUYGENS als *der Entdecker des Energiesatzes für Bewegungen im Schwerefeld an der Erdoberfläche* angesehen werden muß.

Die Erkenntnis der Bedeutung der Größe Masse mal Schwerpunktshöhe, etwa bei den einfachen Mechanismen (Hebel, Flaschenzug usw.), reicht ins Altertum zurück. GALILEI macht am dritten Tag seiner Unterredungen über die Fallgesetze (1638) die Feststellung, daß die Geschwindigkeit auf der schiefen Ebene nur von dem senkrecht gemessenen Höhenunterschied abhängt und daß die Steighöhe eines Fadenpendels auch bei durch äußeren Einfluß geänderter Bahnform nur von der vorherigen Fallhöhe abhängt.

Bei HUYGENS können wir nun alle drei obengenannten Stufen verfolgen. In einem Manuskript von 1650 (er ist 1629 geboren) über das Schwimmen der Körper zieht er aus der Voraussetzung, daß der Schwerpunkt eines Systems nicht von selbst steigen kann, den Schluß, daß in der stabilen Schwimmlage der Abstand des Schiffsschwerpunktes vom Schwerpunkt des verdrängten Wassers ein Minimum ist[1]). Immerhin, solche Schlüsse kamen auch sonst zu jener Zeit vor.

Auf die Bedeutung der Größe $\sum mv^2$ wurde HUYGENS durch die Untersuchungen über den Stoß geführt. Wir leiten heute gerne die Gesetze des zentralen elastischen Stoßes aus Energie- und Impulssatz ab. HUYGENS benutzt das Relativitätsprinzip, wählt für jede Betrachtung ein geeignetes Bezugssystem und braucht so den Impulssatz und den Energiesatz nur in einer speziellen Fassung, nämlich so, wie sie in einem Bezugssystem lauten, in dem der Schwerpunkt der beiden stoßenden Körper ruht: Wenn von zwei Körpern der eine beim Stoß seine Bewegung umkehrt, aber im übrigen behält, so tut es auch der andere; wenn die Geschwindigkeiten zweier Körper vor dem Stoß sich umgekehrt verhalten wie die Massen, so kehrt jeder beim Stoß seine Bewegung um. HUYGENS' vollständige Darstellung ist erst 1703 nach seinem Tode veröffentlicht[2]); sie entstand viel früher. In einem Manuskript, das auf 1652 angesetzt wird, findet sich schon die Erhaltung von $\sum mv^2$ für zwei stoßende Körper[3]); ein Brief von 1656 behandelt das Ergebnis eines verwickelten Stoßvorganges, das HUYGENS nicht ohne Kenntnis der Stoßgesetze erhalten haben konnte[4]). 1669 veröffentlichte er die Gesetze für den zentralen Stoß ela-

[1]) Auszug aus einem Vortrag, der am 19. Mai im Leipziger Physikalischen Kolloquium aus Anlaß der Hundertjährigkeit der allgemeinen Fassung des Energiesatzes gehalten wurde. Mit Rücksicht auf den reichhaltigen Beitrag von R. PLANK in dieser Zeitschrift (S. 285) sind die Ausführungen über Mayer und seine unmittelbaren Zeitgenossen hier weggelassen oder stark gekürzt.

[2]) Remarques sur le principe de la conservation des forces vives pris dans un sens général. Ostwalds Klassiker Nr 191, S. 67.

[1]) Oeuvres 11, 102 (her. v. d. holländ. Akad. d. Wiss., Haag 1888 ff.).

[2]) Ostwalds Klassiker Nr 138.

[3]) Für frühere Fassungen vgl. Oeuvres 16.

[4]) Oeuvres 1, 448, Nr 310.

stischer Körper ohne Beweis und dabei den Satz, daß die $\sum mv^2$ beim Stoß unverändert bleibt[1]).

Den Zusammenhang zwischen $\sum mv^2$ und der Schwerpunktshöhe spricht HUYGENS in der Abhandlung über die Pendeluhr (1673) aus. Er berechnet die Lage des Schwingungsmittelpunktes eines physischen Pendels aus dem Prinzip, daß der Schwerpunkt eines Systems nicht höher steigen kann als er gefallen ist, und aus dem Zusammenhang von Fallhöhe und Geschwindigkeitsquadrat[2]). 1661 hat er die entsprechende Angabe für ein aus zwei Massen bestehendes Pendel ohne Beweis gemacht. *Der volle Energiesatz für reibungsfreie Bewegung im Schwerefeld an der Erdoberfläche war* HUYGENS *spätestens 1673 bekannt und ist von ihm 1673 veröffentlicht.*

NEWTON löst in den „principia" (1686) die Aufgabe, die Bahn eines Körpers zu bestimmen, der durch eine beliebige Zentripetalkraft angetrieben wird. Wir pflegen heute diese Aufgabe so zu behandeln, daß wir aus den Bewegungsgleichungen durch Integration zwei Sätze („erste Integrale der Bewegungsgleichungen") ableiten, den Flächensatz und den Energiesatz. Wenn auch NEWTON nicht so analytisch verfährt, so muß er doch in irgendeiner Form auch diese Integrationen ausführen und so den Energiesatz für einen Körper im Zentralfeld erfassen. Es geschieht dies bei ihm in einem Hilfssatz, in dem die wirkliche Bewegung mit einer geradlinig radialen Bewegung verglichen wird. Sind in irgendeinem Abstand vom Kraftzentrum die Geschwindigkeiten der beiden Bewegungen gleich, so sind sie es in jedem Abstand[3]).

Im Jahre 1686 erschien auch die bekannte Streitschrift von LEIBNIZ[4]) „Über den denkwürdigen Irrtum des Descartes", worin er die Größe mv^2 als Maß der bewegenden Kraft angibt, weil für diese Größe ein Erhaltungssatz gilt. Zu dem Streit um das Kraftmaß, der damals weniger bei Physikern als bei Philosophen großes Aufsehen erregte, ist heute nur zu sagen, daß sich aus der zunächst nicht ganz klaren Vorstellung „Kraft" eben drei scharfe physikalische Begriffe entwickelt haben. Der eine wird durch das Produkt Masse mal Beschleunigung beschrieben (NEWTONsches Kraftmaß), der zweite durch das Produkt aus Masse und Geschwindigkeit (unklar bei DESCARTES als Bewegungsmaß, klar in vektorieller Form bei HUYGENS, der Impuls oder die Bewegungsgröße), der dritte durch das Produkt aus Masse und Quadrat der Geschwindigkeit (LEIBNIZsches Maß der lebendigen Kraft, kinetische Energie). Nennen wir die Größe, die der erstgenannte Kraftbegriff meint, Kraft (heute üblicher Sprachgebrauch), so bezeichnet der zweite Begriff das Zeitintegral, der dritte Begriff das Wegintegral der Kraft. *An physikalischer Erkenntnis bringt die* LEIBNIZsche *Abhandlung gegenüber* HUYGENS *nichts Neues.* LEIBNI zwar 1672—1676 in Paris, hat viel mit HUYGENS verkehrt und erwähnt seine Sätze gelegentlich als Beispiele.

LEIBNIZens Schrift hat aber sicher viel zur Verbreitung des Energiebegriffes beigetragen, indem sie von vornherein auf seine Bedeutung betont hinwies. Diese sehr verschiedenartige Behandlung des neuen Begriffes durch HUYGENS und LEIBNIZ erklärt sich aus den ganz verschiedenen Absichten der beiden Forscher. HUYGENS *löst Aufgaben der Mechanik mit geometrischer Exaktheit; er macht dazu gerade soviel Voraussetzungen, wie er braucht.* Bei der Entdeckung der Lösungen hat er sicher von allgemeinen Vorstellungen der Energie Gebrauch gemacht. LEIBNIZ *hat eine bestimmte Meinung über die Natur der Materie und will diese durch die Dynamik begründen.* Er sucht ein quantitatives Maß für die den Körpern innewohnende „potentia" (die für die Wirkungen der Körper maßgebend ist) und sucht damit die Beziehung zwischen Ursache und Wirkung quantitativ zu fassen. Aufschlußreich ist die Durchmusterung, die er in einem Aufsatz über die Dynamik[1]) unter den Erhaltungssätzen abhält. Es gibt die Erhaltung der Relativgeschwindigkeit beim elastischen Stoß (ein HUYGENSscher Satz). Es gibt die Erhaltung des „progrès" (vektoriell gefaßten Impulses — HUYGENS), aber das ist (als gerichtete Größe) keine „absolute Größe". Es gibt die „absolute Kraft" (eben seine lebendige Kraft). Es gibt die Erhaltung von mv bei den Gleichgewichtsbetrachtungen an den einfachen Mechanismen (wir sagen heute: Kraft mal Geschwindigkeit). Die Untersuchung des Verhältnisses der beiden letztgenannten Erhaltungssätze ist bei ihm nicht in allem zutreffend. In physikalischen Gedankengängen ist ihm HUYGENS überlegen.

Die Ausdehnung auf die ganze Physik.

Was vor 100 Jahren geschah und woran J. R. MAYER entscheidenden Anteil hat, war die Ausdehnung des Energiesatzes und Energiebegriffes auf die ganze Physik. Dieser Vorgang steht *in engem Zusammenhang mit einer damals stattfindenden raschen Entwicklung, die die Physik über den Rahmen der mechanischen Vorstellungen hinausführte.*

Bis in das 19. Jahrhundert hinein war die begrifflich durchgeführte Physik im wesentlichen gleichbedeutend mit Mechanik. Nun waren aber am Anfange dieses Jahrhunderts eine Anzahl der wichtigsten Entdeckungen und Klärungen erfolgt. Angesichts dieser Erweiterung der physikalischen Erfahrung bestanden für die Weiterentwicklung der begrifflich geformten Physik *zwei Möglichkeiten:* Einmal konnte die ganze Physik zur Mechanik werden. Zum anderen konnte es sein,

[1]) Oeuvres **6**, 385, Satz 6.

[2]) Ostwalds Klassiker **192**, 112 u. 119. Für frühere Fassungen vgl. Oeuvres **16**.

[3]) S. 136 der Ausgabe von WOLFERS. Berlin 1872 und 1932.

[4]) LEIBNIZens mathem. Schriften, her. v. GERHARDT (Halle 1849ff.) **6**, 117.

[1]) LEIBNIZens mathem. Schriften **6**, 215.

daß auch das Neue begrifflich und mathematisch zur völligen Durchleuchtung gebracht wurde, aber unmechanisch. Die erste Möglichkeit wurde weitgehend als allein denkbar angesehen. Lehrreich ist die Stellung von HUYGENS: die Gründe, die er (in seiner Abhandlung über das Licht) dafür anführt, daß das Licht in einer Bewegung bestünde, hält er für überzeugend „wenigstens in der wahren Philosophie, in welcher man die Ursache aller natürlichen Wirkungen auf mechanische Gründe zurückführt". Tut man das nicht, so muß man „völlig auf jede Hoffnung verzichten, jemals in der Physik etwas zu begreifen"[1]). Auch HELMHOLTZ spricht in seinem Vortrage über die Erhaltung der Kraft (1847) noch die Hoffnung aus, die Naturerscheinungen möchten sich zurückführen lassen auf anziehende oder abstoßende Kräfte zwischen Körpern[2]). Ein Beispiel für die zweite (unmechanische) Entwicklungsmöglichkeit ist FOURIERS Theorie der Wärme, die er bewußt und ausgesprochen als unmechanisches, aber an Folgerichtigkeit der Mechanik nicht nachstehendes Gedankengebäude errichtete (1822).

Beim Verfolgen der ersten (mechanischen) Möglichkeit bestand für eine Neufassung des Energiesatzes kein Bedürfnis. Die wesentliche Aufgabe bestand in der mechanischen Deutung der Erscheinungen; mit ihr war dann auch gesagt, in welcher Weise kinetische und potentielle Energie an den Erscheinungen beteiligt waren. Dies macht es uns verständlich, daß gerade solche Forscher, die der eigentlichen Physik ferner standen, stärkeres Bedürfnis nach einer Klärung des Energiebegriffes empfanden. Aber auch die Verfolgung des Weges der mechanischen Deutung hat den allgemeinen Energiebegriff wesentlich vorbereitet, vor allem die Deutung der Wärme als Bewegung.

Die *Auffassung der Wärme als einer Form kinetischer Energie* finden wir vorbereitet in der kinetischen Deutung des Druckes bei DANIEL BERNOULLI. Neben anderen vertritt besonders Graf RUMFORD diese Auffassung. Er weist quantitativ durch Versuche nach, daß bei Reibung Wärme in unbegrenzter Menge entsteht, wenn man nur genügend Arbeit aufwendet. An der experimentellen Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes fehlte nur die genaue Messung der aufgewandten Arbeit[3]). RUMFORD spricht jedoch aus, daß die Menge der (gemeint ist: in der Zeiteinheit) erzeugten Wärme proportional der bei der Reibung aufgewandten Kraft und der Geschwindigkeit der Reibung (also Wärme proportional Kraft mal Weg) ist[4]).

Daß CARNOT seine frühere Auffassung, Wärme sei ein in unveränderlicher Menge vorhandener Stoff, später aufgegeben hat und Wärme der lebendigen Kraft der Materieteilchen gleichgesetzt hat, ist bekannt. Er gibt ein mechanisches Wärmeäquivalent an, 1 kcal = 370 mkg, ohne Begründung. Er schlägt Versuche vor, um dieses Äquivalent auf möglichst verschiedenen Wegen zu messen: Wiederholung des RUMFORDschen Versuches über die Reibung, aber mit Messung des Kraft-(Arbeits-)Verbrauches; Klopfen und Schütteln aller möglichen Stoffe; Ausströmung eines Gases ins Vakuum oder in einen Raum mit niedrigerem Druck; stationäre Strömung eines Gases in einem Rohr durch ein Hindernis hindurch (den späteren JOULE-THOMSONschen Versuch). CARNOT (der 1832 starb) *kannte also die Äquivalenz* (oder Identität) *von Wärme und mechanischer Energie und sah die Notwendigkeit, die Äquivalenz auf möglichst verschiedene Weise experimentell aufzuzeigen.* Aber er hat dies nicht mehr veröffentlicht; sein Nachlaß ist erst 1878 durch seinen Bruder in einer späteren Ausgabe seiner Abhandlung über die bewegende Kraft des Feuers bekanntgegeben worden[1]).

F. MOHRS unbeachtet gebliebener Aufsatz von 1837[2]) spricht die These aus, daß Wärme Bewegung sei und daß es außer den 54 chemischen Elementen nur noch ein Agens in der Natur gäbe, nämlich Kraft. Es kann als Bewegung, chemische Affinität, Kohäsion, Elektrizität, Licht, Wärme und Magnetismus hervortreten. Dabei neigte MOHR zu einer mechanischen Auffassung aller dieser Energiearten, auch der chemischen Affinität.

Neben der Lehre von der Wärme war es vor allem die Chemie, die wesentlich zur allgemeinen Fassung des Energiesatzes beitrug. Durch LAVOISIER war der Verbrennungsvorgang aufgeklärt worden. Verbrennungswärmen wurden gemessen; genauer noch gemessen wurden andere Umsetzungswärmen. H. HESS zeigt 1840, daß die Umsetzungswärme vom Weg unabhängig ist[3]). J. v. LIEBIG zeigt in einer kurz vor der MAYERschen 1842 erschienenen Abhandlung[4]), daß die von den Lebewesen aufgenommene Nahrung zur Vermehrung der Masse, zur Reproduktion von Stoff und zur Erzeugung von Kraft (Energie) dient, daß die aufgenommene Nahrungsmenge in einem festen Verhältnis steht zur Menge des bei der Atmung aufgenommenen Sauerstoffs und beide in festem Verhältnis zur erzeugten Wärme. *Die Äquivalenz von chemischer Energie, Wärme und Arbeit war also* MOHR *und* LIEBIG *bekannt.*

MAYERS Verdienst ist die erste Veröffentlichung eines Wertes des mechanischen Wärmeäquivalentes. Durch eine solche Zahl erhält die Ansicht von der Äquivalenz von Wärme und Arbeit

[1]) Vgl. Ostwalds Klassiker Nr 20, 10.
[2]) Vgl. Ostwalds Klassiker Nr 1, 5—7.
[3]) Untersuchung der durch Friction hervorgebrachten Wärme (1798), in: kleine Schriften **2**, 2. Abt. (Weimar 1800), S. 355.
[4]) Kleine Schriften **4**, Abt. 1, 47. Weimar 1805.

[1]) Paris, Gauthiers-Villars 1878, enthält auch ein Faksimile der wichtigsten Stellen aus dem handschriftlichen Nachlaß.
[2]) Wiederabgedruckt in F. MOHR, Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft, Braunschweig 1869, S. 84.
[3]) Thermochemische Untersuchungen, Pogg. Ann. **50**, 385 (1840).
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **41**, 189 (1842) (Febr.).

einen scharfen Sinn. Sehr wichtig ist aber auch, daß MAYER die *Äquivalenz von Wärme und Arbeit* ausspricht *unabhängig von einer besonderen Annahme über die Natur der Wärme*. Ein (wenig beachteter) Satz seiner ersten veröffentlichten Abhandlung sagt: So wenig indessen aus dem zwischen Fallkraft und Bewegung bestehenden Zusammenhang geschlossen werden kann: das Wesen der Fallkraft sei Bewegung, so wenig gilt dieser Schluß für die Wärme. MAYER war ja gerade stark in der Fähigkeit, allgemein zu denken. Seine wissenschaftliche Kraft, die den Zusammenhang des mechanischen Wärmeäquivalents mit der Verschiedenheit der beiden spezifischen Wärmen der Gase herstellte, ermöglichte ihm auch, ohne spezielle Bilder allgemeine Beziehungen zu erfassen. Dieser Umstand macht seine Entdeckung zu einem wesentlichen Schritt in der Entwicklung der Physik über den Bereich des mechanisch Faßbaren hinaus.

Wir haben die Entstehung des allgemeinen Energiesatzes vor allem in seinem Verhältnis zum Energiesatz der Mechanik verfolgt. Die *Wirkung des Satzes* auf das Verhältnis von Physik und Mechanik geschah zunächst in zwei ganz verschiedenen Richtungen. Die Allgemeingültigkeit des Energiesatzes bestärkte die Hoffnung auf eine mechanische Erklärung aller Erscheinungen mindestens in der unbelebten Natur (HEMHOLTZens Ansicht darüber wurde schon erwähnt). Als diese Hoffnung aber mehr und mehr aufgegeben werden mußte, vor allem durch die Aufklärung der Erscheinungen des elektromagnetischen Feldes, war der Satz ein wichtiger Wegweiser bei der Auffindung der Gesetze der nichtmechanischen Gebiete der Physik. Er enthält eine Forderung, die an jede physikalische Theorie gestellt werden muß. Während auf der einen Seite der allgemeine Energiebegriff in den hundert Jahren seines Bestehens so weit in das Bewußtsein der Allgemeinheit übergegangen ist, daß ein verständiger Laie durchaus richtigen Gebrauch von ihm macht, findet er auf der anderen Seite in der Grundlagenforschung eine immer neue Verwendung: Bei der begrifflichen Fassung neu gefundener Erscheinungen muß jedesmal genau geprüft werden, wie sie mit der allgemeinen Forderung der Existenz einer Größe von den Eigenschaften der Energie verträglich ist.

Zur Physiologie der pflanzlichen Glukoside.

Von A. FREY-WYSSLING, Zürich.

Über die physiologische Bedeutung der Glukoside in der Pflanze sind die verschiedensten Ansichten geäußert worden. PFEFFER (1) war der Meinung, daß die Phenolglukoside *Zuckerreserven* vorstellen, auf die der pflanzliche Stoffwechsel bei Bedarf, unter Hinterlassung des intakten Phenolkörpers, zurückgreife. WEEVERS (2) konnte für den Salicingehalt der Weiden beim Austrieb der Knospen sowie bei der Fruchtreife eine deutliche Abnahme feststellen, was für die Reservestofftheorie spricht. Nach BRIDEL (3) benutzen die ausdauernden Pflanzen jedoch normalerweise Kohlehydrate als Reservestoffe und ziehen ihre Glukoside nur im Notfall heran, wenn die normalen Reservestoffe erschöpft sind; die einjährigen Pflanzen (z. B. *Rhinanthus crista galli*) dagegen brauchen bei der Keimung ihrer Samen wenigstens einen Teil der vorhandenen Glukoside auf. Andere Forscher sehen in den Glukosiden eher *Abfallprodukte* des Wachstumsstoffwechsels, welche Ansicht z. B. von STRAUB (4) für die Digitalisglukoside vertreten wird. Dann dürfen die gebildeten Glukoside allerdings nicht mehr in den Stoffwechsel zurückgenommen werden. WASICKY (5) stellt dagegen Schwankungen des Glukosidgehaltes fest, die er indessen nicht im Sinne der Reservestofftheorie, sondern als im Dienste der *Osmoregulation* deutet. Nach BERGMANN und GIERTH (6) dient die Glukosidbildung der *Stabilisierung* leicht veränderlicher Stoffe und der *Entgiftung* von Stoffwechselprodukten, die in größerer Menge schädlich sind. TUNMANN-ROSENTHALER (7) stellt daher fest, daß den Glukosiden offenbar ganz verschiedene physiologische Funktionen zufallen; das gehe schon aus der großen Mannigfaltigkeit der Aglukone und der mannigfachen Art der mit ihnen verbundenen Zucker hervor.

Ein einwandfreier wissenschaftlicher Beweis, ob Ausscheidungs- oder Reservestoffe vorliegen, ist schwierig zu führen. Um analytisch nachzuweisen, ob ein Glukosidverbrauch vorkommt, muß man die Kohlenstoffassimilation ausschalten, weil sonst gleichzeitig Glukosidbildung stattfinden kann; denn es ist bekannt, daß ein hoher Zuckerspiegel in der Pflanze die Entstehung der Glukoside fördert, wie dies seit der Entdeckung OVERTONS (8), daß Wasserpflanzen bei Kultur in Zuckerlösungen Anthocyan bilden, verschiedentlich festgestellt worden ist. Man ist somit bei solchen Untersuchungen auf Dunkelkulturen angewiesen, wobei es schwierig ist zu entscheiden, wann die Pflanze vom normalen Hungerstoffwechsel in den Zustand der Erschöpfung übergeht und dann alle irgendwie erreichbaren Verbindungen abbaut. Z. B. sinkt der Gehalt an ätherischem Öl, der bei 2 cm langen Salviakeimlingen von Null auf 0,148 mg je Pflänzchen angewachsen ist, bei weiterer Dunkelkultur wieder auf 0,043 mg je Keimling ab (9). In gleicher Weise steigt der Anthocyangehalt von Rotkohlkeimlingen von Null auf 0,0168 mg je Pflänzchen, bis sie 2 cm Länge erreicht haben, um dann bei der weiteren Streckung bis 6,5 cm wieder auf 0,0091 mg je Keimling zurückzusinken (10). Falls diese sekundären Pflanzenstoffe plastische Reserven vorstellen sollen, so versteht man nicht recht, warum sie bei der Dunkelkeimung,

deren Stoffwechsel ja ausschließlich auf Reservestoffverbrauch beruht, zuerst überhaupt gebildet werden. Auch ist die Menge solcher sekundärer Stoffe, die bei der Keimung entstehen, im Vergleich zur vorhandenen Zuckermenge so gering, daß sie kaum als „Reserven" angesprochen werden können. Beispielsweise macht der Glukosidzucker des Anthocyans in 3 cm langen Rotkohlkeimlingen (Dunkelkultur bei 10°) nur $^1/_{70}$ der gelöst vorhandenen, aus Polysacchariden mobilisierten Zuckermenge aus, und doch setzt gerade in diesem Stadium der Anthocyanschwund zunächst von 0,0168 auf 0,0158 mg je Keimling ein. Dabei ist es allerdings fraglich, ob überhaupt ein eigentlicher hydrolytischer Anthocyanabbau stattfindet, da ebensogut eine farblose Leukoverbindung entstehen könnte, für deren Nachweis und Bestimmung zur Zeit keine quantitativen Mikromethoden zur Verfügung stehen. Aus diesem Beispiele mag hervorgehen, daß es selbst bei Anwendung quantitativ analytischer Methoden oft nicht leicht ist, zu einem bündigen Schlusse über die stoffwechselphysiologische Funktion der Glukoside zu kommen.

Dagegen gelingt es, bestimmte zellphysiologische Angaben auf Grund der Glukosidlokalisierung in der Zelle zu machen. Die Glukoside werden nämlich nicht im Plasma, sondern ausnahmslos in der Zellvakuole angehäuft (11). Damit sie in den Zellsaftraum gelangen können, müssen sie wasserlöslich sein. Man stellt nun tatsächlich fest, daß sozusagen alle pflanzlichen Glukoside wasserlöslich sind, während die Aglukone im allgemeinen viel weniger hydrophil sind. Dies gilt für die verschiedensten Glukosidklassen, deren Wasserlöslichkeit (12) etwa folgendermaßen charakterisiert werden kann:

Bei den *Phenolglukosiden* sind die Aglukone in Wasser nur beschränkt löslich, und durch die Glukosidbildung wird die Löslichkeit vervielfacht; z. B. beträgt sie bei physiologischen Temperaturen für Salicylsäure-Methylester (Wintergrünöl) 0,07%, für das Glukosid Monotropitin dagegen 7,5%[1]). Falls dem Aglukon selbst schon eine gewisse Wasserlöslichkeit zukommt wie beim Hydrochinon (5,9%), vom Glukosid Arbutin oder beim Salicylalkohol (6,6%), vom Salicin wird die Löslichkeit durch die Glukosidierung viel weniger auffallend vermehrt. Unter den *Phenylpropanglukosiden* ist der Coniferylalkohol unlöslich, das Coniferin dagegen löslich; ähnliche Verhältnisse treffen für das Diphenylpropan-Aglukon Phloretin und seine Glukoside Glycyphyllin und Phlorrhizin zu. Es gibt auch in Wasser fast unlösliche *Diphenylpropanglukoside*, wie das Hesperidin der Agrumen; trotzdem findet es sich meist gelöst im Zellsaft vor (13), der offenbar durch sein p_H oder seinen Gehalt an anderen gelösten Stoffen zur Hesperidinauflösung befähigt ist. Die *Anthrachinonglukoside* besitzen eine gewisse Wasserlöslichkeit, während das Aglukon Alizarin in kaltem Wasser unlöslich ist. Ebenso verhält es sich mit den *Indoxylglukosiden:* das Indican ist wasserlöslicher als sein Aglukon Indoxyl. Die *Saponine* sind sehr leicht löslich, die Sapogenine als Triterpenalkohole dagegen sehr schlecht. Die *Anthocyane* sind leicht wasserlöslich, ihre Aglukone, die Anthocyanidine, jedoch wenig, so daß die beiden Stoffe durch Ausschüttelung mit Amylalkohol quantitativ voneinander getrennt werden können. Schließlich ordnen sich auch die Blausäureglukoside und die Senfölglukoside in dieses Schema ein: Mandelsäurenitril sowie die Senföle sind wasserunlöslich, während die Blausäureglukoside Amygdalin, Dhurrin, Sambunigrin usw. und die Senfölglukoside Sinigrin, Glukocheirolin, Glukotropäolin mehr oder weniger, oft sogar spielend leicht, in Wasser löslich sind.

Man kann also feststellen, daß die Glukoside im allgemeinen wasserlöslich sind und vom pflanzlichen Stoffwechsel in die Zellsafträume hinausbefördert werden. Den vom Plasma umgebenen *Vakuolen* kommen in der Physiologie mehr passive als aktive Funktionen zu. Seit nachgewiesen ist, daß die pflanzliche Stoffaufnahme nicht durch einfache, von der Vakuole aus gesteuerte Permeationsvorgänge, sondern durch komplizierte, mit reger Atmung verbundene Lebensvorgänge im Plasmaschlauch gelenkt wird, bleibt für die Vakuole als physiologische Aufgabe nurmehr die Osmoregulation, die jedoch auch nicht als selbständiger Lebensprozeß zu betrachten ist, da sie von den verschiedensten Stoffwechselvorgängen abhängt. Im übrigen muß man heute die Zellsaftvakuolen als *Ablagerungsplatz* betrachten für alle möglichen Produkte, die zeitlich oder definitiv aus dem Stoffwechsel ausgeschaltet werden. Handelt es sich um eine vorübergehende Ausschaltung, gewissermaßen zur Entlastung des Stoffwechsels, so spricht man von *Reservestoffen*. Diese Stoffe werden im Bedarfsfalle wieder mobilisiert, und gewöhnlich stellt man dann auch entsprechende Enzyme fest, welche die abgelagerten Stoffe zu hydrolysieren vermögen. Der großartigste Vorgang dieser Art ist die Bildung der Aleuronkörner in den Samen, die nichts anderes als eingetrocknete Vakuolen vorstellen, in denen Reserveeiweißstoffe in gelöster Form angehäuft worden sind. Da die Landpflanzen nur über sehr beschränkte Möglichkeiten der Stoffausscheidung nach außen verfügen, gelangen auch definitive Eliminationsprodukte, die im allgemeinen nicht mehr in den Stoffwechsel zurückgenommen werden, in den Vakuolen als *Ausscheidungsstoffe* zur Abscheidung (14). Der genaue Nachweis, ob eine definitive Stoffausscheidung stattgefunden habe, ist für Vakuoleninhaltsstoffe sehr schwer. Bei der Stoffausscheidung nach außen gehen die eliminierten Stoffe verloren. In der Vakuole werden sie jedoch im allgemeinen nicht unbeschränkte Zeit unverändert liegenbleiben. Bei der nahen chemischen Verwandtschaft, die oft zwischen Dissimila-

[1]) Ähnliche Verhältnisse gelten für die Esterglukoside: Vaccinin leicht löslich, Benzoesäure 0,26%; Glukogallin löslich, Gallussäure 1,16%.

tionsprodukten und den Ausgangsstoffen des assimilatorischen Stoffwechsels bestehen, ist die Möglichkeit immer vorhanden, daß sie zum Teil wieder ins Stoffwechselgeschehen mit einbezogen werden. Solange es daher nicht gelingt, die Aglukone physiologisch-chemisch als Dissimilate oder Assimilate zu charakterisieren, wird es ein wenig aussichtsreiches Unterfangen sein, die Glukoside unter die Reservestoffe oder die Ausscheidungsstoffe einreihen zu wollen. Der physiologisch interessante Bestandteil der Glukoside sind die Aglukone. Ihre meist unbekannte Genese und ihre physiologische Bedeutung mögen sehr verschieden sein. Daß sie zusammen in eine gemeinsame Stoffklasse vereinigt worden sind, verdanken sie allein der Tatsache, daß sie als Zuckerpaarlinge für längere oder kürzere Zeit aus dem Stoffwechsel ausgeschaltet und in die Zellvakuole ausgeschieden werden.

Die Notwendigkeit dieser Eliminierung kann vielleicht folgendermaßen begründet werden: Die Aglukone verdanken ihre geringe Wasserlöslichkeit einer mehr oder weniger ausgesprochenen Lipophilie. Andererseits besitzen sie aber in ihren Alkohol-, Phenol- oder Säuregruppen, die glukosidiert werden können, mindestens einen hydrophilen Pol. Die Aglukone sind daher typisch polar gebaute Moleküle, die sich weder in den im Plasma vorhandenen Fetttröpfchen ansammeln können wie die rein lipoiden Lipochrome, noch in die wässerige Phase der Vakuole zu gelangen vermögen. Dagegen besitzen sie als polare Moleküle eine große Oberflächenaktivität und eine Lösungsverwandtschaft zu den polaren Zell-Lipoiden, d. h. zu den Phosphatiden, den Sterinen usw. Diese polaren Lipoidmoleküle bauen im Cytoplasma zusammen mit bestimmten Eiweißstoffen die wichtigen Lipoidstrukturen auf, von denen eine Anzahl als submikroskopische Schichtstrukturen erkannt worden sind (15, 16). Von den pflanzlichen Zellen ist bekannt, daß eine Anhäufung solcher polarer Zell-Lipoide in der sog. Tonoplastenhaut vorkommt, d. h. in der Begrenzungsschicht des Cytoplasmas gegen die Vakuole. Man kann sie in Form von Myelinfiguren zur Auswanderung aus der Grenzschicht zwingen und so ihre Lokalisierung in der Zelle nachweisen (17). Es ist anzunehmen, daß sich die Aglukone entsprechend ihrer Oberflächenaktivität und Löslichkeitsverwandtschaft zu polaren Lipoiden ebenfalls in dieser Schicht ansammeln würden. Da ihnen aber andere chemische Eigenschaften zukommen als den Grenzschichtenlipoiden, würden sie deren physiologische Funktionen stören. Sie müßten wie Chloroform und andere Anaesthetica lähmend oder giftig wirken. Unter diesen Umständen ist es verständlich, daß derartige Stoffwechselprodukte aus dem Plasma herausgeschafft werden müssen. Bei den Pflanzen mit ihrem überreichlich dotierten Kohlehydratstoffwechsel geschieht dies durch Verzuckerung, wodurch in der Vakuolenflüssigkeit lösliche Glukoside entstehen. Durch die Glukosidierung verschwindet der polare Charakter der Aglukone nicht; oft wird er im Gegenteil noch ausgeprägter, wodurch z. B. die riesige Oberflächenaktivität und die hämolytischen Eigenschaften der Saponine bedingt sind. Als allgemeingültiges Ergebnis der Glukosidbildung kann man daher nur die Verleihung einer größeren Hydrophilie namhaft machen.

Aus der Vakuole gelangen die Glukoside ohne vorhergehende Hydrolyse nicht mehr leicht in den Stoffwechsel zurück, denn PFEFFER (1) hat festgestellt, daß die Glukoside, wie dies von den Anthocyanen allgemein bekannt ist, nicht durch den Plasmaschlauch zu permeieren vermögen. Es ist daher auch wenig wahrscheinlich, daß sie etwa als Wanderstoffe in der Pflanze eine Rolle spielen. Falls sie wieder in den Stoffwechsel eintreten sollen, müssen sie zuerst mobilisiert werden.

Die Auffassung der pflanzlichen Glukosidbildung als Eliminierungsmaßnahme wird besonders durch auffallende Parallelerscheinungen im tierischen Stoffwechsel gestützt. Interessanterweise gelangen eine ganze Anzahl von Stoffwechselprodukten, die in der Pflanze als Aglukone auftreten, als Glukuronsäure- oder Schwefelsäurepaarlinge im Harne zur Ausscheidung.

Unter den bei NEUBERG (18) aufgeführten Verbindungen, die oral oder subkutan in den tierischen Stoffwechsel eingeführt als Glukuron- oder Schwefelsäurepaarlinge wieder ausgeschieden werden, befinden sich folgende Aglukone von pflanzlichen Glukosiden: Hydrochinon (Arbutin), Coniferylalkohol (Coniferin), Vanillin, Benzaldehyd (Blausäureglukoside), Benzoesäure (Vaccinin), Salicylsäure (Monotropitin), Cumarin und Indoxyl (Indican). Indol, Cumarin und aromatische Kohlenwasserstoffe werden zuerst in die entsprechenden Oxyverbindungen übergeführt, um eine glukosidische Paarung mit der Glukuronsäure zu ermöglichen. Beim Fütterungs- oder Injektionsversuch stellt man fest, daß diese Fremdstoffe meist giftig wirken, und man faßt dann die Paarung mit der Glukuronsäure als eine *Entgiftung* auf. Diese wird, wie bei der Glukosidbildung im Pflanzenkörper, dadurch erreicht, daß die polar gebauten hydrophoben Moleküle in einen hydrophileren Zustand übergeführt und in einer wässerigen Phase, dem Harn, zur Abscheidung gebracht werden.

In einzelnen Fällen stammen die gepaarten Glukuron- oder Schwefelsäuren im Harn nicht von künstlich eingeführten Fremdstoffen, sondern vom normalen Stoffwechsel her. So stellt die Indoxylglukuronsäure oder die häufiger auftretende Indoxlschwefelsäure im Harn das Endprodukt des Tryptophanabbaues und die Phenolglukuronsäure das Endprodukt des Tyrosinabbaues vor. Obwohl sich der pflanzliche Stoffwechsel durch seine assimilatorischen Fähigkeiten, die in einem besonderen Hydrierungsvermögen bestehen, vom tierischen Stoffumsatz grundlegend unterscheidet, so hat man doch im dissimilatorischen Stoffabbau bis heute keine prinzipiellen Unterschiede feststellen können. Man ist daher berechtigt, z. B. dem

Indoxyl in der Pflanze die gleiche Genese wie im Tiere zuzuschreiben und infolgedessen das Glukosid Indican des Vakuoleninhaltes in seiner physiologischen Bedeutung der Indoxylschwefelsäure des Harnes gleichzusetzen. Ferner besteht die Möglichkeit, daß Kohlenstoffgerüste aufgebaut werden, um sie zu Aminosäuren zu aminieren, daß dann aber der bei den Pflanzen meist im Minimum vorhandene Stickstoff für diese Aminierungen nicht vollständig ausreicht, worauf solche Kohlenstoffskelette der Dissimilation anheimfallen würden. Derartige Überlegungen sind jedoch kaum nutzbringend, solange es nicht gelingt, für jedes einzelne Aglukon nachzuweisen, ob es als Ergebnis von assimilatorischen oder dissimilatorischen Stoffwechselvorgängen in der Pflanze auftritt.

Bis eine derartige Entscheidung möglich sein wird, muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß die Aglukone aus dem unmittelbaren Stoffumsatz *ausgeschaltete Stoffwechselprodukte* sind, die zum Zwecke der Ausscheidung in die wässerige Phase der Vakuolenflüssigkeit glukosidiert worden sind.

Literatur.

1. W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie 1, 492. 2. Aufl. Leipzig 1897. — 2. TH. WEEVERS, Jb. wiss. Bot. 39, 229 (1904). — 3. M. BRIDEL, Rev. gén. Sci. pures appl. 37, 134 (1926). — 4. STRAUB, Biochem. Z. 82, 48 (1917). — 5. R. WASICKY, Biochem. Z. 113, 1 (1921). — 6. BERGMANN u. GIERTH, KLEINS Handb. d. Pflanzenanalyse 3, 808. Wien 1932. — 7. TUNMANN-ROSENTHALER, Pflanzenmikrochemie S. 553. 2. Aufl. Berlin 1931. — 8. OVERTON, E., Jb. wiss. Bot. 33, 171 (1899). — 9. FREY-WYSSLING u. BLANK, Verh. Schweiz. naturf. Ges. Locarno 1940, S. 163. — 10. BLANK u. FREY-WYSSLING, Verh. Schweiz. naturf. Ges. Basel 1941, S. 154. — 11. GUILLIERMOND, MANGENOT u. PLANTEFOL, Traité de cytologie végétale, Paris 1933. S. 588. — 12. M. STEINER, Tabellen zu KLEINS Handb. d. Pflanzenanalyse 4, 1442. — 13. H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanze. 3. Aufl. S. 183. Jena 1923. — 14. A. FREY-WYSSLING, Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen. Berlin 1935. — 15. W. J. SCHMIDT, Kolloid-Z. 85, 138 (1938). — 16. A. FREY-WYSSLING, Zeiss-Nachr. 3, 54 (1939). — 17. J. GICKLHORN, Protoplasma 15, 90 (1932). — 18. C. NEUBERG, Der Harn. 1. Teil, S. 429ff. Berlin 1911.

Die Bedeutung der Nebenschilddrüsen und ihre Erkrankungen.

Von W. BEYER, Hamm (Westf.).

Zu den Organen mit innerer Sekretion gehören neben der Zirbeldrüse (Glandula pinealis), der Hirnanhangsdrüse (Hypophyse), der Schilddrüse (Glandula thyreoidea), der Brieseldrüse (Thymus), den Nebennieren (Glandulae suprarenales), der Bauchspeicheldrüse (Pankreas), den Geschlechtsdrüsen (Hoden und Eierstöcke) auch die Nebenschilddrüsen (Glandulae parathyreoideae). Im Gegensatz zu den Drüsen mit äußerer Sekretion (z. B. Speicheldrüse) sondern die innersekretorischen Organe ihre Wirkstoffe direkt in die Blutbahn ab. Es ist eigentlich gleichgültig, an welchem Ort die Drüse sich findet; wesentlich ist lediglich ihr Anschluß an das Blutgefäßsystem. Tatsächlich kann man innersekretorische Organe verpflanzen und bedient sich dieser Methode vereinzelt auch beim Menschen. Die Wirkstoffe der innersekretorischen Drüsen heißen Hormone.

Der Mensch besitzt zumeist 4 Nebenschilddrüsen, die auch „Epithelkörperchen" genannt werden. Sie besitzen eine gelbliche Farbe, ähneln in ihrer Größe und Form einer Erbse und liegen seitlich am oberen und unteren Rande der Schilddrüse. Es finden sich aber erhebliche Schwankungen sowohl hinsichtlich der Zahl als auch der Lage der Epithelkörperchen. RÖSSLE (1) fügte den beiden im Weltschrifttum beschriebenen Fällen eines angeborenen Fehlens von Nebenschilddrüsen einen eigenen Befund bei einem 12 Wochen alten Knaben hinzu. Diese Kinder mit fehlenden Nebenschilddrüsen sind nur wenige Tage lebensfähig. Oft finden sich Epithelkörperchen hinter dem Brustbein im sog. Mittelfellraum. Der Chirurg muß diese versteckte Lage kennen. Das Gewicht der Epithelkörperchen liegt zwischen 20 und 40 mg. Im mikroskopischen Schnittpräparat werden zwei verschiedene Zellgruppen unterschieden: die *Hauptzellen* und die *oxyphilen Zellen*. Bei der Durchtränkung der Präparate mit den üblichen Farbstoffen (Hämatoxylin-Eosin) zeigen die Hauptzellen einen kleinen Kern und ein wenig färbbares Protoplasma. Ausländische Forscher (2) unterscheiden nochmals dunkle, wasserhelle und rosarote Hauptzelltypen. Die oxyphilen Zellen sind größer, besitzen einen kleinen Kern und ein grobkörniges Plasma, das sich mit dem sauren Farbstoff Eosin rötlich färbt. Diese Reaktion ist wahrscheinlich der Ausdruck einer Oxydase-Fermentwirkung und hat den Zellen zu ihrem Namen „oxyphil" verholfen. Manche Tatsachen sprechen dafür, daß die Hormonbildung in den Hauptzellen erfolgt.

Die Antwort auf die Frage nach der Bedeutung der Nebenschilddrüsen erhalten wir durch die operative Entfernung dieser Organe beim Versuchstier. Diese Operation wurde erstmalig 1896 durch VASALLE und GENERALI ausgeführt. Die Hunde verweigern bald die Nahrung und werden matt. Frühzeitig stellen sich Muskelzuckungen und Krämpfe ein. Der Puls und die Atemfrequenz steigen an, ebenso die Temperatur. Der Kalziumwert im Blut sinkt von seiner normalen Höhe ab. Die Tiere sterben bei völliger Entfernung der Epithelkörperchen in kurzer Zeit. Werden die Nebenschilddrüsen nicht ganz entfernt, so tritt das oben beschriebene Krankheitsbild in milderer Form auf. Pflanzen wir dem nebenschilddrüsenlosen Hunde wieder die Organe ein, so bilden sich alle Krankheitszeichen zurück. Die Forscher suchten nun nach dem wirksamen Stoff der Nebenschilddrüsen. In mühevollen Untersuchungen trennte 1924 der Kanadier COLLIP eine wasserlösliche amorphe Substanz ab, die als das Nebenschilddrüsenhormon (Parathyreoidea-Hormon oder kurz Parathormon) angesprochen werden konnte. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß die Verabreichung dieses Stoffes beim nebenschilddrüsenlosen Versuchstier ebenso wirksam ist wie die Neueinpflanzung der ganzen Drüse. Die Standardisierung des Hormons erfolgt nach COLLIP am Hund, also mit einem biologischen Test. Eine Collip-Einheit ist $^1/_{100}$ derjenigen Hormonmenge, die bei einem 20 kg schweren Hunde nach Injektion unter die Haut den Blutkalziumspiegel nach 16—18 Stunden um 5 mg erhöht (3). Neuerdings wurde von SIMON (4) eine andere Methode angegeben; sie beruht darauf, daß das Hormon Läh-

mungen oder Narkose nach Verabreichung von Magnesiumsulfat beim Versuchstier verhindern kann. Der chemischen Forschung gelang die Reindarstellung und die Ermittlung einer Strukturformel des Hormons bis jetzt noch nicht. Man weiß lediglich, daß das Parathormon zu den sog. Proteohormonen gehört, denn es zeigt die Eigenschaften von Eiweißkörpern. Mit der Darstellung des Hormons aus Nebenschilddrüsen war experimentell die Möglichkeit gegeben, die physiologische Wirkung eingehend zu studieren. Es ergab sich, daß das *Parathormon den Kalzium- und Phosphorstoffwechsel im Organismus reguliert.* Normalerweise liegt der Blutkalziumspiegel des Menschen bei 9 bis 11 mg%. Durch Dialyse des Blutserums läßt sich der Kalziumanteil in zwei Fraktionen scheiden. 50—60% sind ultrafiltrierbar, der restliche Rückstand muß kolloidal gebunden sein (wahrscheinlich an Eiweiß). Nach den Untersuchungen von HARNAPP besteht der dialysable Anteil seinerseits aus 71% ionisiertem Kalzium, der Rest ist komplex gebunden. Für unsere Betrachtung spielt das ionisierte, dialysable Kalzium die Hauptrolle. Die Bedeutung des Kalziums für den Organismus liegt in seiner Beziehung zum Knochensystem als Aufbausubstanz, in seiner Rolle bei der Aufrechterhaltung der normalen Nervenerregbarkeit und in seiner fördernden Wirkung auf die Blutgerinnung. Außerdem vermindert das Kalziumion die Permeabilität der Zellgrenzen. Im Blutserum ist das Kalziumion entweder an den Chlorid-, Karbonat- oder Phosphatrest gebunden. Zwischen dem Kalziumstoffwechsel und demjenigen des Phosphors besteht also eine enge Verbindung. Der normale Gehalt des Blutes an anorganischem Phosphor beträgt 2—4 mg%. Wichtig ist vor allem das normale Verhältnis des Kalziums zum Phosphor, welches eben durch das Parathormon aufrechterhalten wird. Das Hormon regelt auch die Verteilung des Kalziums und Phosphors innerhalb des Gewebes. Die Nebenschilddrüsen besitzen vielfache Beziehungen zu den übrigen Drüsen mit innerer Sekretion sowie zum sog. vegetativen Nervensystem.

Bei Fleischfressern kann *akute Zufuhr größerer Mengen* des Hormons zu einer Vergiftung führen. Erbrechen, Atemnot, hoher Blutkalziumwert, erniedrigter Blutphosphorspiegel, Absinken der Harnausscheidung, Anstieg der harnpflichtigen Stoffe im Blut, Durchfälle und schließlich der Tod kennzeichnen dieses Bild. Bei *chronischer Zufuhr* kleinerer Mengen des Hormons kommt nach den Versuchen von JAFFÉ, BODANSKI und BLAIR (5) bei gesteigerter Kalkausscheidung im Urin und erhöhtem Blutkalziumspiegel sowie vermindertem Blutphosphorwert eine Entkalkung des Skeletsystems in ziemlich charakteristischer Weise zustande. In den Nieren wurden Kalkablagerungen gefunden.

Die menschliche Pathologie kennt nun ähnlich wie der Tierversuch eine gesteigerte und eine verminderte Tätigkeit der Nebenschilddrüsen. *Die Überfunktion der Epithelkörperchen* findet ihren Ausdruck in Geschwülsten dieser Organe. Das Krankheitsbild wird in der Pathologie als RECKLINGHAUSENsche Krankheit oder Osteodystrophia fibrosa generalisata bezeichnet. Infolge der gesteigerten Kalziumausschwemmung aus dem Knochensystem bei hohem Blutkalziumwert finden sich wabige Knochenveränderungen, auf deren Basis sogar spontane Knochenbrüche erfolgen können. Die operative Entfernung der Nebenschilddrüsengeschwulst kann zu einer Heilung führen. Diese Operation wurde erstmalig 1926 von MANDL in Wien ausgeführt.

Die Unterfunktion der Nebenschilddrüsen (Tetanie) tritt beim Menschen in ihrer stärksten Form nach operativer Entfernung der Epithelkörperchen auf. Die radikale Beseitigung einer krebsig entarteten Schilddrüse kann dieses Ereignis herbeiführen, da bei dem Eingriff auch die Nebenschilddrüsen wegfallen müssen. Im Vordergrund des Krankheitsbildes stehen die sog. tetanischen Krämpfe, die sich vornehmlich an den Armen abspielen. Diese Krämpfe beruhen auf einer erhöhten Nervenerregbarkeit infolge des niedrigen Blutkalziumspiegels. Häufiger als diese stürmische Form der Tetanie findet sich die sog. „Nebenschilddrüseninsuffizienz". Neben unklaren nervösen und seelischen Reaktionen gelten als faßbare Zeichen: brüchige, quergefurchte Fingernägel, Haarausfall, Linsentrübung am Auge infolge einer verstärkten Permeabilität der Linse, Erniedrigung des Blutkalziumspiegels, Erhöhung der elektrischen Nerv-Muskelerregbarkeit, Veränderungen am Elektrokardiogramm und am Herzkymogramm, Störungen in der Entwicklung des Gebisses und epileptiforme Krämpfe.

Für die Behandlung dieser Nebenschilddrüseninsuffizienz sowie der postoperativen Tetanie standen bis vor einigen Jahren nur symptomatische Kalziuminjektionen bei saurer Stoffwechsellage und das Parathormon selbst zur Verfügung. 1933 gelang es F. HOLTZ, einem Mitarbeiter von WINDAUS, durch fraktionierte Ultraviolettbestrahlung des Ergosterins ein „antitetanisches Präparat", das A.T. 10 (Fabrikname) oder den „Calcinosefaktor" zu finden. Dieses A.T. 10 stellt chemisch ein Dihydrotachysterin dar, gehört also zur großen Gruppe der Steroide. Nach HOLTZ (6) vollzieht sich die photochemische Reaktion der Ultraviolettbestrahlung des Ergosterins auf Grund der Arbeiten von A. WINDAUS in folgender Weise: Ergosterin → Lumisterin → Tachysterin → Vitamin D_2 → Toxisterin und Suprasterin I und II.

Tachysterin, Vitamin D_2 und Toxisterin haben die physiologische Wirkung des „Calcinosefaktors". *Das A.T. 10 ist in der Lage, praktisch alle Wirkungen des Parathormons zu entfalten, obwohl die beiden Stoffe chemisch völlig verschiedene Struktur besitzen.* Auch mit A.T 10 läßt sich ein Vergiftungsbild erzeugen, wie wir es bei akuter Zufuhr von Parathormon kennenlernten. Lediglich der langsamere Anstieg des Blutkalziums zeigt einen Unterschied gegenüber der Wirkung des Parathormons. Außerdem verdient noch eine Tatsache hervorgehoben zu werden: Das Parathormon kann seine Wirksamkeit nur bei parenteraler Injektion unter die Haut oder in die Muskulatur oder in die Blutbahn entfalten, da es bei Verabreichung durch den Mund im Magendarmkanal fermentativ zerstört wird; das A.T. 10 kann dagegen in Form einer öligen Lösung durch den Mund gegeben werden, es wird im Magendarmkanal nicht zerstört, sondern kommt zur Resorption und ist dabei voll wirksam. Für die ärztliche Behandlung muß dies als großer Vorteil gewertet werden, da dauernde Injektionen für die Kranken sehr lästig sind. Das A.T. 10 und das Parathormon haben als gemeinsame Wirkung die Erhöhung des Blutkalziumspiegels. Der Angriffspunkt im Körper scheint allerdings bei beiden Stoffen nicht vollkommen gleich zu sein. Nach COLLIP (7) ruft das Parathormon zunächst eine Vermehrung des Magnesiumgehaltes im Serum hervor und läßt dann erst den Kalziumspiegel ansteigen. COLLIP glaubt, daß das Hormon direkt an den Knochenzellen angreift und dort das Kalzium mobilisiert. Über den Ort der Wirksamkeit des A.T. 10 herrscht noch keine Klarheit. Die deutsche Entdeckung des A.T. 10 stellt einen Markstein in der Behandlung der Nebenschilddrüsenerkrankung dar. Sie ist außerdem biologisch gesehen eine Besonderheit, da hier die Tatsache vorliegt,

daß zwei chemisch völlig verschiedene Stoffe, das eiweißartige Parathormon und das Steroid A.T. 10, biologisch dieselbe Wirkung hervorrufen. HOLTZ, der beste Kenner dieses Gebietes, schreibt: „Es hat sich gezeigt, daß das A.T. 10 das chemisch wesensfremde Nebenschilddrüsenhormon vollwertig vertreten kann, und selbst in den Vereinigten Staaten beginnt das A.T. 10 das einzige einwandfreie wirksame Nebenschilddrüsenpräparat, das amerikanische Para-Thor-Mone, zu verdrängen" (8).

Literatur:
1. R. RÖSSLE, Schweiz. med. Wschr. **1938**, 848. — 2. GILMOUR, J. of Path. **48**, 187 (1939). — 3. A. JORES, Klinische Endokrinologie. Springer 1939. — 4. A. SIMON, Naunyn-Schmiedebergs Arch. **178**, 57 (1935). — 5. JAFFÉ, BODANSKI u. BLAIR, Klin. Wschr. **1930**, 1717. — 6. HOLTZ, GÜRSCHING u. KRAUT, Naunyn-Schmiedebergs Arch. **174**, 51 (1933). — 7. COLLIP u. THOMSON, Internat. Chir. (4) **43**, 102 (1933). — 8. HOLTZ, Dtsch. med. Wschr. **65**, 751 (1939).

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Zur Frage der Wirksamkeit hochverdünnter potenzierter Substanzen.

Untersuchungen und Bemerkungen zu der Arbeit von E. HEINTZ, Naturwiss. 1941, 713.

Der von der Redaktion der Naturwissenschaften gegebenen Anregung zur Nachprüfung der aufsehenerregenden HEINTZschen Befunde sind wir im Hinblick auf unsere Beanspruchung mit kriegswichtigen Aufgaben nur mit Bedenken gefolgt. Die Tatsache jedoch, daß eine Zeitschrift vom Range der Naturwissenschaften, wenn auch mit Vorbehalt, die Arbeit von HEINTZ aufgenommen hat, sowie der Umstand, daß wir in unserem Laboratorium über Apparaturen verfügen, die verhältnismäßig wenig Zeit für die Aufnahme eines Ultrarotabsorptionsspektrums beanspruchen, haben uns dennoch zur Nachprüfung der HEINTZschen Ergebnisse veranlaßt. Wir haben uns jedoch im wesentlichen auf die Untersuchung von Natriumnitratlösungen beschränkt, da nach HEINTZ bei diesen besonders hohe „Potenzwirkungen" auftreten sollen.

Die Messungen wurden mit dem an anderer Stelle beschriebenen[1]) registrierenden Ultrarotspektrographen durchgeführt. Eine zusätzliche Kompensationseinrichtung, über die demnächst in der Z. techn. Physik berichtet wird, gestattete die unmittelbare Registrierung des Absorptionsverhältnisses. Die „Potenzen" wurden gemäß der von HEINTZ angegebenen Vorschrift hergestellt (bis D_{14}) und in einer Flußspatküvette mit einer Schichtdicke von etwa 0,01 mm gemessen. Die Unterschiede der Schichtdicken bei den einzelnen Versuchen betrugen maximal ±10 %.

Fig. 1 zeigt die Absorptionskurven von Wasser sowie von D_1 bis D_4 und D_{14} im Bereich von 5,6 bis 7,6 μ. Die unteren und die oberen Registrierkurven sind Nullinien (ohne Küvette) bzw. die Linien für 91 % Absorption (geeichte Gitterblende).

Nr. der Potenz	$-\log J/J_0$	$-\log J/J_0$ (HEINTZ)
D_1	0,54	0,30
D_2	0,07	0,15
D_3	~0,01	0,10
D_4	0,00 ± 0,005	0,09
—	—	—
D_{14}	0,00 ± 0,005	0,11

Die Abnahme der Absorptionsbande des Natriumnitrats bei 7,2 μ entspricht durchaus der fortschreitenden Verdünnung, so daß schon bei D_4 keine Absorption mehr festgestellt werden kann. Auf direktem Wege hergestellte Lösungen ergeben die gleichen Absorptionswerte. Der Verlauf der Absorptionskurven ist für D_4 bis D_{14} bis auf kleine, durch Unterschiede in den Schichtdicken bedingte Parallelverschiebungen genau identisch mit demjenigen von reinem Wasser. Auf die Wiedergabe der übrigen Kurven kann daher verzichtet werden.

In der Tabelle ist die Abnahme von $-\log J/J_0$ bei den vorliegenden Versuchen und bei denjenigen von HEINTZ wiedergegeben.

Die von HEINTZ z. B. bei D_4 und D_{14} festgestellte „Potenzwirkung" ist demnach etwa 20mal so groß wie der bei den vorliegenden Messungen vorhandene maximale Fehler. Zur Veranschaulichung sind die nach HEINTZ zu erwartenden Absorptionshöhen in der Figur durch kurze Striche markiert.

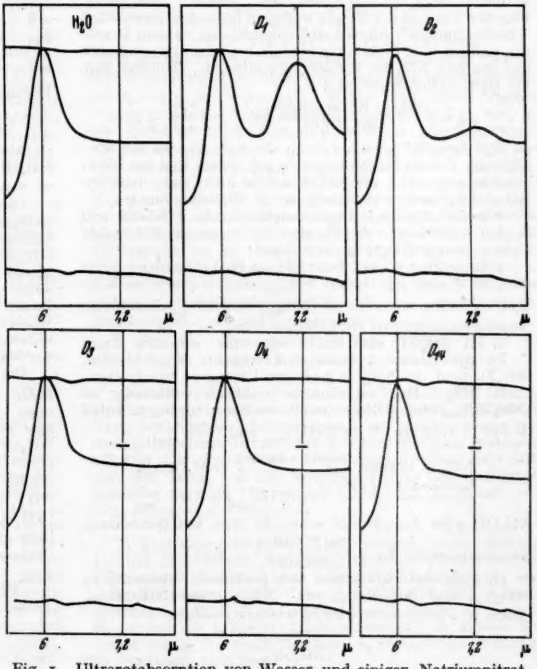

Fig. 1. Ultrarotabsorption von Wasser und einigen Natriumnitratpotenzen (stark verkleinerte Wiedergabe der Originalregistrierstreifen).

Die an Lösungen von Essigsäure in Benzol durchgeführten Versuche ergaben ebenfalls keine Andeutung für das Vorhandensein des von HEINTZ gefundenen Effektes. Auf die Wiedergabe dieser Versuchsergebnisse kann verzichtet werden.

Die von HEINTZ als Potenzwirkung bezeichneten starken Absorptionseffekte können daher nicht bestätigt werden.

Es wäre noch die Frage zu erörtern, auf welche Versuchsfehler diese Effekte zurückzuführen sind. Es ist sicher, daß die Verwendung einer Glimmerküvette zur Untersuchung einer Flüssigkeitsschicht von etwa $^1/_{100}$ mm[2]) Dicke den

Anlaß zu mancherlei „Effekten" geben kann. HEINTZ hat selbst schon auf die Möglichkeit der Durchbiegung hingewiesen.

Völlig unerklärlich bleibt jedoch das nach HEINTZ bei vielen Versuchsreihen reproduzierbare Auftreten maximaler Effekte bei ganz bestimmten Potenzen, sowie das Verschwinden der „Potenzwirkung" beim Erhitzen.

Auf den Versuch, unter Verwendung der von HEINTZ angegebenen Versuchsbedingungen eine Erklärungsmöglichkeit zu suchen, wird aus diesem und dem eingangs erwähnten Grunde verzichtet.

Ludwigshafen a. Rh., Physikalisch-Technisches Laboratorium der Betriebskontrolle Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, den 5. Mai 1942. K. F. LUFT.

[1]) E. LEHRER, Z. techn. Physik 18, 393 (1937).

[2]) HEINTZ gibt zwar an, daß der Abstand der Küvettenfenster durch einen Rahmen von 0,1 mm Stärke gegeben wird, jedoch zeigen seine Absorptionswerte für Wasser, daß die tatsächliche Schichtdicke kleiner als 0,01 mm ist.

Zur Frage der Existenz und Basizität der Verbindung NH_4OH.

Die Lösungen von NH_3 in Wasser zeigen schwach basische Reaktionen, indem sich NH_3 durch Reaktion mit H_2O zum geringen Anteil zu NH_4^+ und OH^- umsetzt. Alle bisher über den Zustand des NH_3 in wäßrigen Lösungen angestellten Untersuchungen[1]) führten übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß schon in nicht allzu verdünnten Lösungen praktisch das gesamte NH_3 an Wasser gebunden ist. Definiert man als Hydratationskonstante:

$$k_H = \frac{[NH_3 \text{ an Wasser gebunden}]}{[NH_3]\,[H_2O]} = \frac{\alpha_H}{(1-\alpha_H)\cdot N},$$

so ist, da z. B. bei $t = 25°$ $k_H = 2{,}75$[2]) ist, bei der Verdünnung $v = 10$ Lit./Mol $\alpha_H = 0{,}999$. Also sind bei dieser Verdünnung schon die NH_3-Moleküle nicht mehr teilweise unter sich, sondern praktisch alle an Wasser gebunden.

Wie die allgemeine Unstimmigkeit in der Literatur und in den Lehrbüchern zeigt[3]), sind bis heute noch folgende Fragen einmal endgültig festzulegen:

1. In welcher Weise ist das NH_3 an H_2O gebunden? Liegt NH_3 in Wasser als Hydrat NH_{3aqu} oder teilweise auch als hydratisiertes, zum Teil in NH_{4aqu}^+ und OH_{aqu}^- zerfallenes Ammoniumhydroxyd $(NH_4OH)_{aqu}$ vor?

2. Ist NH_4OH eine starke oder eine schwache Base?

Es gibt danach grundsätzlich folgende Möglichkeiten, den Zustand des NH_3 in wäßriger Lösung zu beschreiben:

I. $NH_3 + H_2O$ setzen sich praktisch vollständig zu $(NH_4OH)_{aqu}$ um. Dieses zerfällt zu einem geringen Anteil ($k_t = 25° = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) in $(NH_4^+)_{aqu}$ und $(OH^-)_{aqu}$

$$NH_3 + \text{Wasser} \xrightarrow{\text{praktisch vollständig}} (NH_4OH)_{aqu} \xrightarrow[\text{Gleichgewicht } K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}]{} (NH)_{4aqu}^+ + (OH^-)_{aqu}.$$

NH_4OH wäre danach eine schwache Base mit der wahren Basenkonstanten $k_B = \dfrac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

II. NH_3 und H_2O setzen sich praktisch vollständig zu $(NH_3)_{aqu}$ und $(NH_4OH)_{aqu}$ um. $(NH_3)_{aqu}$ und $(NH_4OH)_{aqu}$ stehen in irgendeinem Gleichgewichtsverhältnis

$$k' = \frac{[(NH_3)_{aqu}]}{[(NH_4OH)_{aqu}]}.$$

NH_4OH zerfällt, je nachdem es eine starke oder eine schwache Base ist, mehr oder weniger stark in NH_4^+ und OH^- gemäß

$$\frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = k_B.$$

$$NH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{praktisch vollständig}} NH_{3aqu} \xrightarrow{\text{Gleichgewicht } k'} NH_4OH_{aqu} \xrightarrow[\text{Gleichgewicht } k_B]{} NH_{4aqu}^+ + OH_{aqu}^-.$$

Ist c die Gesamtkonzentration an NH_3, so ist

$$k_B = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]\,(k'+1)}{c}.$$

Die Konzentration OH^- und NH_4^+ ist bei gegebener Gesamtkonzentration c experimentell gegeben, daher wäre k_B um so größer, NH_4OH also eine um so stärkere Base, je größer k' ist. Ist k' sehr groß, so geht II in den letzten möglichen Grenzfall III über.

III. NH_3 und H_2O geben praktisch vollständig $(NH_3)_{aqu}$, das nach Maßgabe des Massenwirkungsgesetzes zum Teil ($k = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) in NH_4OH übergeht, das wiederum seinerseits praktisch vollständig in NH_4^+ und OH^- zerfällt.

$$NH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{praktisch vollständig}} (NH_3)_{aqu} \xrightarrow[k_B \text{ (scheinbar)}]{\text{Gleichgewicht}} (NH_4OH)_{aqu} \xrightarrow{\text{vollständig}} (NH_4^+)_{aqu} + (OH^-)_{aqu}.$$

Es läßt sich zeigen, daß die auf den Gaszustand bezogene Bildungswärme $B_{NH_3 + H_2O \to NH_4OH}$ von NH_4OH aus NH_3 und H_2O eine stark *endotherme* Reaktion ist[4]).

(1) $$B_{(NH_3 + H_2O \to NH_4OH)_{gas}} = -P_{OH^-} + P_{NH_3} + B_{NH_4^+ + OH^- \to (NH_4OH)_{gas}},$$

$P_{OH^-} = +392$ kcal[4]) und $P_{NH_3} = +214$ kcal[4]).

$B_{NH_4^+ + OH^- \to NH_4OH}$ berechnet sich aus:

(2) $$B_{NH_4OH} = \frac{e^2}{r} - \frac{B}{r^n} + \frac{p_1 e + p_2 e}{r^2} - \frac{p_1^2}{2\alpha_1} - \frac{p_2^2}{2\alpha_2} + \frac{2p_1p_2}{r^3} + \frac{C}{r^6}$$[5]).

Unter Berücksichtigung, daß im Gleichgewicht für $r = r_0$ $\dfrac{dB}{dp_1} = \dfrac{dB}{dp_2} = \dfrac{dB}{dr} = 0$ ist, folgt mit $n = 9$:

(2′) $$B_{NH_4OH} = +\frac{8e^2}{9r_0} + \frac{5e^2}{18r_0^4}(\alpha_1 + \alpha_2) + \frac{C}{3r_0^6} + \frac{4e^2\alpha_1\alpha_2}{9r_0^7}.$$

Daraus ergibt sich mit $\alpha_{NH_4^+} = 1{,}6 \cdot 10^{-24}$ und $\alpha_{OH^-} = 2 \cdot 10^{-24}$, für $r_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$: $B_{NH_4^+ + OH^- \to NH_4OH} = 129$ kcal und für $r_0 = 3 \cdot 10^{-8}$: $B = 104$ kcal.

Aus (1) berechnet man mit diesen Bildungswärmen von NH_4OH aus NH_4^+ und OH^- $B_{NH_{3gas} + H_2O \to (NH_4OH)_{gas}} = -49$ kcal bzw. -74 kcal.

Diese stark *endotherme* Bildungswärme NH_4OH_{gas} aus $(NH_3)_{gas}$ und $(H_2O)_{gas}$ schließt die Existenz von NH_4OH im Gaszustand aus, sondern wenn überhaupt, so wird nur ein NH_3-Hydrat existieren. Genaue Untersuchungen des Gleichgewichts $NH_3 + H_2O \to NH_3$, H_2O im Gas liegen noch nicht vor, jedoch deuten erste orientierende Messungen von BAARS[6]) an, daß beim Zusammenbringen von Ammoniak und Wasserdampf bei Zimmertemperatur die Möglichkeit einer teilweisen Bindung von NH_3 an Wasser in Erwägung gezogen werden muß.

Die Bildungswärme von $(NH_4OH)_{aqu}$ aus NH_{3aqu} und H_2O_{fl} ist um den Betrag $-H_{NH_3} - \lambda_{H_2O} + H_{NH_4OH}$[7]) weniger endotherm, also beträgt etwa -30 bis -50 kcal, ist also auch stark endotherm. Soweit sich also intermediär NH_4OH beim Auflösen von NH_3 in Wasser bildet, wird es gleich in $(NH_4^+)_{aqu}$ und $(OH^-)_{aqu}$ weiter zerfallen, denn infolge der stark exothermen Hydratationswärmen von NH_4^+ und OH^- ist der eigentliche Vorgang der Bildung von $(NH_4^+)_{aqu}$ und $(OH^-)_{aqu}$ beim Auflösen von NH_{3gas} in Wasser [laut experimentellen Messungen von ROTH[2])] mit 6,5 kcal *exotherm*, oder thermochemisch mit Hilfe der P. A. berechnet:

$$B_{NH_{3gas} + H_2O_{fl} \to NH_{4aqu}^+ + OH_{aqu}^-} = -\lambda_{H_2O} - P_{OH^-} + P_{NH_3} + H_{NH_4^+} + H_{OH^-} = (-9{,}9 - 392 + 214 + 83 + 111)\text{ kcal} = +6 \text{ kcal}.$$

Der durch die scheinbare Basenkonstante $k_B = \dfrac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}$ gemessene Vorgang:

(3) $(NH_3)_{aqu} + H_2O \to (NH_4)_{aqu}^+ + (OH^-)_{aqu}$, $\pm D_{NH_{3aqu}}$ ist laut Experiment[2]) mit $-1{,}5$ kcal endotherm. $D_{NH_{3aqu}}$ ist die scheinbare „Dissoziationswärme", z. B. gemessen aus der Temperaturabhängigkeit von k_B und ergibt sich rein thermochemisch aus einem Kreisprozeß mit Hilfe der P. A. gemäß:

(4) $$D_{NH_{3aqu}} = -H_{NH_3} - \lambda_{H_2O} + P_{NH_3} - P_{OH^-} + H_{NH_4^+} + H_{OH^-} = (-8 - 10 + 214 - 392 + 83 + 111)\text{ kcal} = -2 \text{ kcal}.$$

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß vom thermochemischen Standpunkt aus der unter III. geschilderte Vor-

gang das wahre Verhalten von NH_3 in Wasser beschreibt. NH_3 liegt in Wasser als Hydrat vor, und nur ein kleiner Bruchteil setzt sich in NH^+_{4aqu} und OH^-_{aqu} um. NH_4OH ist eine *starke* Base, die den Alkalihydroxydbasen an Stärke vergleichbar ist. Dies ist auch nach den von GRIMM[8]) entwickelten Vorstellungen zu erwarten, wonach NH^+_4 ein dem Rb^--Ion nahestehendes Pseudoatom ist.

Die thermochemischen Aussagen stehen im Einklang mit den Ergebnissen, die man aus den Raman- und Ultrarotspektren[9]) bekommt.

In NH_3, H_2O-Mischungen wird im Ra.- und im U.R.-Spektrum keine einzige Linie gefunden, die nicht im flüssigen, reinen NH_3 auch beobachtet wurde. Sowohl im flüssigen NH_3 als auch in den NH_3, H_2O-Mischungen tritt die intensive NH-Schwingungsfrequenz bei 3300 cm^{-1} auf. Die an Intensität schwächere Normalschwingungsfrequenz für NH^+_4 liegt, wie die Untersuchungen an NH_4-Salzlösungen zeigten, bei der kleineren Frequenz 3200 cm^{-1} und konnte selbst in konzentrierten NH_3-Lösungen, wo noch am ehesten NH_4OH zu erwarten wäre, nicht beobachtet werden[10]). Die wenigen NH^+_4-Ionen in *verdünnten* Ammoniaklösungen entziehen sich, der geringen Konzentration wegen, der spektroskopischen Beobachtbarkeit.

Die höheren Oberschwingungen der NH-Grundfrequenz zeigen beim Übergang von Gaszustand über verdünnte und konzentrierteste NH_3, Wasser-Mischungen zur reinen Flüssigkeit eine in der genannten Reihenfolge zunehmende Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen[11]), die um so größer ist, je höher die Ordnungszahl der Oberschwingung ist. Diese Frequenzverschiebung ist eine natürliche Folgeerscheinung der zwischenmolekularen Wechselwirkung zwischen NH_3 und H_2O im NH_3-Hydrat bzw. der NH_3-Moleküle untereinander im flüssigen Ammoniak. Während in verdünnten Lösungen die Frequenzlage diejenige im Gaszustand approximiert, nähert sich bei wachsender NH_3-Konzentration die Frequenzlage *linear* als Funktion der Konzentration allmählich *kontinuierlich* der Frequenz des flüssigen Ammoniaks.

Alle diese spektroskopischen Befunde liegen ganz im Sinn der thermochemischen Erwartungen und sprechen jedenfalls nicht für die Existenz von NH_4OH in nenneswerter Konzentration[12]).

Über die Konstitution der *festen* Verbindung NH_3, H_2O[13]) ist folgendes zu sagen:

Die Gitterenergie einer festen Verbindung $NH^+_4OH^-$ ist etwa der des RbOH-Gitters[14]) gleichzusetzen. Daher berechnet sich die Bildungswärme von festem $NH^+_4OH^-$ aus NH_{3gas} nnd H_2O_{gas} zu etwa -4 kcal:

$$B_{NH_3gas + H_2O_{gas} \rightarrow [NH^+_4OH^-]fest} = + P_{NH_3} + E_{\substack{\text{Gitter} \\ NH_4OH}} - P_{OH^-}$$
$$= (+ 214 + 174 - 392) \text{ kcal}$$
$$= - 4 \text{ kcal}.$$

Bei Zugrundelegung eines Hydrats NH_3, H_2O mit einem VAN DER WAALSschen Molekülgitter ist dagegen eine Bildungswärme von etwa +10 bis +20 kcal zu erwarten, wenn man die Wechselwirkungskräfte zwischen NH_3 und H_2O in ähnlicher Weise beschreibt, wie es beim HF—HF getan wurde[15]), wenn man also annimmt, daß sich die den Dipol zusammensetzenden Ladungen direkt mit COULOMBschen Kräften bei gleichzeitiger *Polarisation* beeinflussen. Es ist also die Bildung eines festen NH_3-*Hydrates* mit Nebenvalenzkräften thermochemisch wahrscheinlicher als die Bildung eines NH^+_4, OH^--Gitters. Für ein Hydratgitter sprechen auch die niedrigen Schmelzpunkte von NH_3, 1 H_2O und NH_3, 1/2 H_2O bei $-79{,}3°$ und $-78{,}8°$.

Schlußbetrachtung.

Zusammenfassend können wir also folgendes sagen: Die Bildungswärme von $(NH_4OH)_{gas}$ aus $(NH_3)_{gas}$ und $(H_2O)_{gas}$ ist viel zu *endotherm*, als daß NH_4OH im Gaszustand existieren könnte, sondern sollten im Gaszustand teilweise NH_3, H_2O-Aggregate bestehen, so kann es sich nur um NH_3-Hydrate[16]) handeln. Desgleichen sind auch die festen Verbindungen NH_3, H_2O und NH_3, 1/2 H_2O Hydrate des Ammoniaks. Schließlich liegt auch in wäßrigen Lösungen das Ammoniak als Hydrat vor und auch nicht teilweise als NH_4OH. Sondern dieses zerfällt, soweit es sich in geringeren Mengen bildet, praktisch vollständig in NH^+_{4aqu} und OH^-_{aqu}. Daher ist die im Unterricht und Lehrbüchern übliche Beziehungsweise „Ammoniumhydroxyd" unzweckmäßig.

Zur Frage der Basizität ist folgendes zu sagen: a) Stellt man sich auf den Standpunkt der klassischen Terminologie und bezeichnet NH_4OH als Base — als Molekül, das OH^--Ionen abzuspalten vermag —, dann ist NH_4OH cet. par. eine *starke* Base. b) Besser ist es aber, sich auf den Standpunkt der BRÖNSTEDTschen[17]) Auffassung zu stellen und NH_3 als Base zu bezeichnen, mit der Basenkonstanten

$$k_B = \frac{[NH^+_4]\,[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{k_{Wasser}}{k_{Säure}}, \text{ wobei } k_{Säure} = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH^+_4]}.$$

NH_3 ist nach dieser Auffassung eine *schwache* Base. Das Gleichgewicht (3) liegt weitgehend auf der linken Seite, was thermochemisch verständlich ist, da die Reaktion mit —1,5 kcal *endotherm* ist. Das ist wiederum gemäß (4) im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß $P_{OH^-} = 392$ kcal erheblich größer ist als $P_{NH_3} = 214$ kcal.

Nach allem erscheint uns die Frage, ob man bei der Beschreibung des Verhaltens von Neutralbasen[18]) der Auffassung a) oder b) den Vorzug geben soll, nicht mehr eine Angelegenheit des didaktischen Geschmacks, sondern die Betrachtungsweise von BRÖNSTED trifft allein das Richtige[19]). Die NH^+_4-Salze starker Säuren reagieren sauer, weil NH^+_4 eine schwache Säure ist, also mit H_2O NH_3 und H_3O^+ gibt.

$$D_{NH^+_{4aqu} + H_2O \rightarrow NH_{3aqu} + H_3O^+_{aqu}}$$
$$= -H_{NH_4} - P_{NH_3} + H_{H^+} + H_{NH_3}$$
$$= -83 - 214 + 277 + 8{,}37 = -12 \text{ kcal}.$$

Die stark endotherme Dissoziationswärme macht es thermochemisch verständlich, daß NH^+_4 eine recht schwache Säure ist $k_s = 5{,}5 \cdot 10^{-10}$ ($t = 25°$). Macht man durch Zugabe starker Basen aus einer Ammoniumsalzlösung NH_3 frei, so wird durch die starke Base nicht etwa die „schwache Base" NH_4OH ausgetrieben, die dann weiter in NH_3 und H_2O zerfällt, sondern infolge der größeren Protonaffinität von OH^- ($P_{OH^-} = 392$ kcal) im Vergleich zum NH_3 ($P = 214$ kcal) übernimmt das OH^- der zugesetzten starken Base das Proton des NH^+_4, das damit zu NH_3 wird. Bei der *Neutralisation* einer NH_3-Lösung durch Zugabe von H_3O^+-Ionen macht sich dagegen die im Vergleich zum H_2O ($P_{H_2O} = 184$ kcal) größere Protonenaffinität des NH_3 (214 kcal) bemerkbar, so daß sich aus NH_3 und H_3O^+ NH^+_4 und H_2O bildet. Die „Neutralisationswärme" des NH_3 berechnet sich vom Standpunkt der Protonenaffinität aus nach:

$$N_{NH_3} = -H_{NH_3} - H_{H^+} + P_{NH_3} + H_{NH^+_4}$$
$$= -8{,}4 - 277 + 214 + 83 \text{ zu } +12 \text{ kcal}$$
$$\text{(exp. 12,7 kcal)}.$$

Auf das Verhalten der andern Neutralbasen (Anilin, Pyridin, Methylaminbasen usw.) wird nach Abschluß der im Gang befindlichen Untersuchungen im Zusammenhang mit einer allgemeinen Betrachtung über Basizität und Protonenaffinität homologer Basen eingegangen. Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß alle Neutralbasen, die also erst durch Reaktion mit H_2O OH^--Ionen bilden, sich prinzipiell dem NH_3 entsprechend verhalten.

---

[1]) Partialdampfdrucke, Abweichungen vom HENRY-DALTONschen Gesetz, Verteilung zwischen Wasser und indifferenten Lösungsmitteln, Leitfähigkeitsphänomene, magnetische Suszeptibilität, Refraktion, Ultrarot- und Ramanspektren u. dgl. m. (Vgl. GMELINS Handb. der anorg. Chemie Nr 23 und die kritische Zusammenstellung an älteren Arbeiten von E. BAARS in Slg chem. u. chem.-techn. Vorträge 29. Stuttgart 1927.)

[2]) W. A. ROTH, Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. 3, 2816 (unveröffentlichte Messungen). N = Mole H_2O/Mole NH_3.

[3]) In einigen Lehrbüchern wird zwar an einer Stelle die Bildung von NH^+_4 und OH^- aus NH_3 und H_2O über den Teilvorgang der Bildung von NH_4OH beschrieben und ausdrücklich bemerkt, daß in wäßrigen Ammoniaklösungen wahrscheinlich kein undissoziiertes NH_4OH in nennenswerten Beträgen vorliegt. Aber an anderer Stelle in denselben Lehrbüchern wird NH_4OH als eine schwache Base angeführt, gemäß dem Gleichgewicht $k_B = \frac{[NH^+_4]\,[OH^-]}{[NH_4OH]}$. Nicht selten liest man auch: Ammoniumhydroxyd bildet sich beim Auflösen von Ammoniak in Wasser. Oder: NH_4OH ist eine bei

$-77°$ schmelzende feste Verbindung, oder man spricht von einem bei $-78°$ schmelzenden Ammoniumoxyd $(NH_4)_2O$. (Gemeint ist das Hydrat $NH_3, 1/2\ H_2O$.) Im Sinne der Auffassung der vorliegenden Arbeit werden am richtigsten die Verhältnisse in H. Biltz, W. Klemm u. W. Fischer, Experimentelle Einführung in die anorg. Chemie, Berlin: Gruyter 1941, dargestellt, desgleichen vor allem auch in N. Bjerrum-L. Ebert, Kurzes Lehrbuch der anorg. Chemie, Berlin: Springer 1933.

[4]) Vgl. vorangehende Arbeit über Protonenaffinitäten von H_2O, OH^- und NH_3.

[5]) Diese Gleichung berücksichtigt die Coulombsche Anziehung, die Bornsche Abstoßung, die zur Erzeugung der induzierten Dipole nötige Energie, die Anziehung der induzierten Dipole durch die Ionenladung, die Anziehung der induzierten Dipole untereinander und den Londonschen Dispersionseffekt. r = Molekülabstand, r_0 = Gleichgewichtsabstand zwischen NH_4^+ und OH^-, B = Abstoßungskonstante, n = Abstoßungsexponent, den wir = 9 setzen, p_1 und p_2 sind die durch OH^- und NH_4^+ in NH_4^+ und OH^- induzierten Dipolmomente, α_1 und α_2 sind die entsprechenden Polarisierbarkeiten von OH^- und NH_4^+. C = Dispersionskonstante nach London.

[6]) E. Baars, loc. cit.

[7]) Über die thermochemischen Bezeichnungsweisen vgl. G. Briegleb, Naturwiss. 30, 436 (1942), und die vorangegangene Arbeit über Protonenaffinitäten von H_2O, OH^- und NH_3.

[8]) H. G. Grimm, Handb. der Phys. 24/2, Atombau und Chemie.

[9]) Lit. in Gmelins Handb. der anorg. Chemie, ferner die im folgenden zitierten Arbeiten und bei K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Ramaneffekt, Erg.-Bd. 1931—1937, und A. Langseth, Z. Physik 77, 60 (1932).

[10]) J.R. Rao u. C. S. Rao, Z. Physik 88, 127 (1934).

[11]) G. Gude u. H. Jung, Z. Elektrochem. 37, 547 (1931) — Z. physik. Chem. (B) 18, 380 (1932). — G. Costenanu, R. Freymann u. A. Naherniac, C. R. Acad. Sci. Paris 200, 819 (1935).

[12]) Die spektroskopischen Ergebnisse allein wären kein hinreichender Beweis für das Fehlen nennenswerter Mengen NH_4OH in wäßrigen NH_3-Lösungen, da die NH-Frequenzen von NH_4^+ ohnehin schon sehr schwach sind, wie die Untersuchungen an wäßrigen NH_4^+-Salzlösungen zeigen, so daß sie sich bei geringen NH_4^+-Konzentrationen der Beobachtung entziehen könnten, zumal sie ihrer Lage nach in einem Gebiete auftreten müßten, wo die diffusen H_2O-Banden störend wirken.

[13]) Als Bodenkörper im Gleichgewicht mit wäßrigen NH_3-Lösungen treten die Verbindungen $NH_3, 1\ H_2O$ und $NH_3, 1/2\ H_2O$ auf. Lit. in Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System-Nr. 23.

[14]) J. Goubeau u. W. Klemm, Z. physik. Chem. 36, 362 (1937).

[15]) G. Briegleb, Naturwiss. 29, 644 (1941) — Z. physik. Chem. (B) 51, 9 (1941).

[16]) Die Bindung zwischen NH_3 und H_2O ist genau so zu verstehen wie die Bindung zwischen 2 Wasser- oder 2 HF-Molekülen. Es wechselwirken die Ladungsschwerpunkte der Dipole unmittelbar mit Coulombschen Kräften bei gleichzeitiger Polarisation. Vgl. G. Briegleb, loc. cit.

[17]) J. N. Brönsted, Berl. Ber. 1928, 2049. Vgl. aber auch die didaktisch besonders gute Darstellungsweise in N. Bjerrum u. L. Ebert, Kurzes Lehrbuch der anorg. Chemie. (Berlin: Springer 1933).

[18]) Neutralbasen sind im Gegensatz zu Anionbasen (nach Brönsted-Bjerrum-Ebert) Neutralmoleküle, die mit Wasser OH^--Ionen geben.

[19]) Vgl. N. Bjerrum u. L. Ebert, loc. cit.

Würzburg, Phys.-Chem. Abt. des Chem. Instituts, den 28. Mai 1942. Günther Briegleb.

Prostataphosphatase ein Metallproteid.

Harn enthält eine Phosphatase, deren Wirkungsoptimum im sauren Gebiet liegt. W. Kutscher und H. Wolbergs haben gefunden, daß die menschliche Prostata besonders reich an diesem Ferment ist[1]).

Während die Wirkung von Magnesium auf zahlreiche Phosphatasepräparate, vor allem auf solche mit alkalischem p_H-Optimum, schon länger bekannt ist, hat W. Kutscher sie bei der Phosphatase des Harns und der Prostata nicht feststellen können[2]).

Nachdem es uns gelungen war, das Magnesium der Enolase durch kathodische Dialyse abzutrennen[3]), haben wir Harnphosphatase ebenso behandelt. Wir gewannen eine Fermentlösung, deren Aktivität durch Zusatz von Magnesiumsalz gesteigert wird.

Harnphosphatase, kathodisch dialysiert; β-Glycerinphosphorsäure; $p_H = 3{,}7$; Versuche a und b. Die abgespaltene Phosphorsäure ist in γ P_2O_5 angegeben.

	$MgCl_2$	
	–	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$ m
γ P_2O_5 abgespalten	a) 163; b) 137	a) 192; b) 161

Das Ferment enthält also Magnesium. An die Beteiligung des Metalls ist auch die Hemmung der Phosphatase durch Fluorid geknüpft. Es bildet sich ein dissoziierender Komplex, in dem Protein, Magnesium und Fluor vorkommen. Daher wird die Fluoridhemmung durch zugesetztes Magnesiumsalz vergrößert. Wir geben einen Versuch mit Prostatasekret wieder.

Prostataphosphatase; β-Glycerinphosphorsäure; $4 \cdot 10^{-4}$ m Fluorid.

	$MgCl_2$		
	–	$4 \cdot 10^{-4}$ m	$8 \cdot 10^{-4}$ m
% Hemmung	10	30	45

Mit diesem Effekt ist eine sehr empfindliche und bequeme Methode zur Magnesiumbestimmung gegeben. Wir haben sie benutzt, um das gebundene Magnesium in unseren Fermentpräparaten zu ermitteln, eine Größe, die wir für die rechnerische Behandlung des Fluorkomplexes brauchten.

Im Komplex ist das Magnesium weniger fest gebunden als in der aktiven Phosphatase. Wenn wir das Ferment erst gegen Fluoridlösung und dann gegen Wasser dialysieren, so ist es an Magnesium verarmt, und Zusatz des Metalls ergibt eine höhere Wirkung.

Prostataphosphatase; gegen Fluoridlösung, gegen Wasser dialysiert; β-Glycerinphosphorsäure.

	$MgCl_2$		
	–	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$ m	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$ m
γ P_2O_5 abgespalten	949	1152	1315

Mangan, das seit unserem Befund bei Phosphorylase[4]) auch bei zahlreichen anderen Fermenten als wirkungsgleich mit Magnesium erkannt wurde, hat bei Harnphosphatase ebenfalls eine Wirkung.

Tübingen, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, den 8. Juli 1942. P. Ohlmeyer.

[1]) Hoppe-Seylers Z. 236, 237 (1935).

[2]) W. Kutscher u. A. Wörner, Hoppe-Seylers Z. 239, 115 (1936).

[3]) P. Ohlmeyer u. R. Dufait, Naturwiss. 29, 672 (1941).

[4]) P. Ohlmeyer u. S. Ochoa, Biochem. Z. 293, 338 (1937).

Besprechungen.

WEYGAND, C., **Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle.** (Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, herausgegeben von A. EUCKEN und K. L. WOLF. Band 2. Abschnitt III C.) Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker u. Erler 1941. 192 Seit., 20 Abb. Preis br. RM. 22.—.

Die Abhandlung WEYGANDS gliedert sich in drei Hauptteile: die isotropen, die anisotropen Flüssigkeiten und die Kristalle. Die isotropen Flüssigkeiten werden verständlicherweise nur kurz behandelt, und zwar vornehmlich das Assoziationsproblem und die Ableitung der Tropfengestalt, doch hebt sich schon hier die *morphologische* Betrachtungsweise deutlich von der gängigen ab, die das Problem mehr äußerlich mit dem Begriff der Oberflächenspannung zunächst einmal abfertigt. Der Morphologe im Sinne WEYGANDS und K. L. WOLFS, damit nicht befriedigt, sucht das Oberflächengepräge auf Gestalt und Wechselwirkung der beteiligten Partner, also der Bausteine von Flüssigkeit, Atmosphäre und Wandmaterial zurückzuführen. Die Behandlung dieses selbstredend noch weitgehend offenen Problems geht aus von der Koordinationslehre, damit übrigens andeutend, daß die chemische Morphologie durchaus nicht der Zahl abhold, demnach der hier und da erhobene „Vorwurf", sie habe nur qualitativen Charakter, im Grunde nicht ganz stichhaltig ist. Beim jetzigen Stande allerdings lieber die qualitative Beobachtung noch weit in die Breite zu treiben, bevor zu weitgehende Schlüsse gezogen werden, ist ausdrücklich des Verfassers Ansicht, seine kritische Haltung dokumentierend.

Nichtsdestoweniger findet sich in den eingehend behandelten Kapiteln über die kristallinen Flüssigkeiten und die Kristalle eine für die meisten Leser wohl überraschende Fülle von Beziehungen sichtbarer morphologischer Phänomene zur molekularen Struktur, insbesondere bei der Besprechung des Polymorphismus, den der Autor als den Schlüssel zur chemischen Morphologie bezeichnet.

Daß diese Gebiete, als Niemandsland von Chemikern, Physikern und Kristallographen beinahe ängstlich gemieden, nunmehr überhaupt einmal systematischer Darstellung zugänglich geworden sind, ist nach der Pionierarbeit von O. LEHMANN, D. VORLÄNDER, K. SCHAUM und weniger anderer fast ausschließlich den Experimentalarbeiten des Autors mit seiner ausgeprägten Stoffvertrautheit — er schenkte uns ja die „Organisch-Chemische Experimentierkunst" — zu verdanken.

Von weiteren behandelten Punkten seien angeführt das Keimproblem, Impfverwandtschaft, Isomorphie, die PFEIFFER-HERTELsche Komplexisomerie, THIESSENS Genotypie, KOHLSCHÜTTERS Topochemie und das für die heterogene Katalyse so bedeutsame Problem der „aktiven Zustände". (Bei der Besprechung der PIRSCHschen Vorstellungen über Kugelmoleküle findet sich in dem sonst sehr sorgfältig korrigierten Werk ein Versehen. Auf S. 168, untere Hälfte, steht zweimal: *Schmelzwärme* anstatt richtig: molekulare *Schmelzpunktserniedrigung*.)

Bei der Darstellung müssen insgesamt die organischen Verbindungen stark im Vordergrund stehen, weil die stoffliche Variationsmöglichkeit hier reichste Entfaltung der Phänomene und systematisches Suchen zuläßt. Daß eine Reihe eng angrenzender Gebiete anderen Abschnitten des Handbuches vorbehalten bleibt (so die Physik der kristallinen Flüssigkeiten; das große Gebiet der Morphologie der Moleküle, der Makromoleküle, der Kolloide), wird der Autor vielleicht ebenso wie mancher Leser bedauert haben (die „Morphologie" von Handbüchern wird wohl selten der Tragik entbehren!). Sicherlich aber wird die Lektüre von WEYGANDS Abhandlung das Interesse für jene zu erwartenden Beiträge noch wesentlich steigern.

Besonders begrüßenswert ist die hier und da eingestreute ausführliche Beschreibung der subtilen Arbeitstechnik. Sie wird auch dem Erfahrenen nützlich sein; das Werk soll ja nicht nur nachdenklich machen, sondern auch zur Mitarbeit an den aufgeworfenen Fragen anregen. Dem jüngeren Fachgenossen aber kann das Buch eine eindringliche *Schule des Beobachtens* sein. Und Beobachten bleibt nach wie vor die vornehmste Aufgabe des Naturwissenschafters!

A. LÜTTRINGHAUS, Greifswald.

BUMKE, OSWALD, **Gedanken über die Seele.** Berlin: Springer 1941. 350 S. u. 23 Textabb. Preis brosch. RM 6.30, geb. RM 7.80.

Der bescheidene Buchtitel verrät schon die vorsichtig zurückhaltende Einstellung des Verf. zur Möglichkeit einer Erkenntnis im Bereich des Seelischen; er steht für das, was üblicherweise als „Allgemeine Psychologie" bezeichnet wird. Denn so dürfte doch wohl ein Buch heißen, das in seiner „Einführung" Möglichkeit, Verfahren und Grenzen der Psychologie als Wissenschaft erörtert, um dann in 4 Hauptabschnitten „Das Bewußtsein", „Das Unbewußte", „Körper und Geist" und „Die Persönlichkeit" zu behandeln.

Die wissenschaftstheoretische und methodologische Einleitung geht von erkenntnistheoretischen Bedenken über die wissenschaftliche Erfassung des Seelischen aus, die verstärkt werden durch die seltsam widerspruchsvolle Art, wie Psychisches uns gegeben ist: wenn wir unser „Erleben" erfassen, ist es schon unser Erleben nicht mehr; alle Messung seelischer Erscheinungen vollzieht sich an körperlichen, ihre anschauliche Darstellung am körperlichen Bild. Das spiegle sich auch am Forschungsmittel des Experiments, das nur so lange exakt sei, als es physiologisches Experiment bleibe und um so mehr von eigenem Erlebnis und Einfühlung in fremdes ersetzt werde, je mehr es zum psychologischen werden solle. Insbesondere entziehe sich die Persönlichkeit einer rein erkenntnismäßigen, d. h. wissenschaftlichen Erfassung. BUMKES grundsätzliches Ergebnis: Psychologie ist zwar dem Ziele nach Wissenschaft, und ihre Ergebnisse sind „wahr" nur, soweit sie dies ist, aber sie muß zugleich Kunst sein, wenn sie lebensnah bleiben will. Sie ist — „gleichzeitig" — „Kunst": das heißt also wohl, es geht in der Psychologie nicht nur um Kennzeichnung und Erklärung nach Ordnungsgesichtspunkten, sondern stets auch um Gestaltung nach Gestaltungsgesetzen, die dem Leben und Sinn ihres Gegenstandes entsprechen, und um Verstehen eines Gestalteten, um aufspürendes Nachmalen eines Typischen, das hier nicht nur Grundbestandteil einer Form, sondern zugleich Symbol einer Bedeutung ist und das immer nur am konkreten Bild einer individuellen Vergegenwärtigung das Allgemeine darstellt. Diese Notwendigkeit besteht aber für alle Wissenschaften vom Menschen, seinem Gemeinschaftsleben und seiner Kultur. Es ist daher auch eine Festlegung des Wissenschaftsbegriffs denkbar, die es dieser erlaubt, den Menschen selbst — ja schon das „Leben" — zu ihrem Gegenstand zu machen, ohne sich mit „Außerwissenschaftlichem" zu verbinden. Freilich — der Sachverhalt, die Paradoxie der Verbindung von Leben und Denken bleibt.

Der Abschnitt über „Das Bewußtsein" behandelt die Wahrnehmungen (nebst „Raumanschauung" und „Zeitsinn"), die Vorstellung, das Denken (und Sprechen), das Gedächtnis, die Gefühle, das Wollen (und in einem Anhang die Suggestibilität) als Ausgliederungsformen aus einem einheitlichen „Strom des Bewußtseins". Überall klingt eine starke Skepsis bezüglich der Ordnungsfähigkeit der Gegebenheiten des seelischen Erlebens durch, am stärksten bei der Behandlung der Gefühle, die in ihrer gegenseitigen Beeinflussung, ihrem Verwobensein mit allen anderen Arten seelischer Erregungen den Verf. an jeder Art von Einteilungsversuch verzweifeln lassen: „Zu dieser Symphonie wird sich keine Partitur schreiben lassen" (S. 120). „Es sind die Gefühle, an denen jeder Versuch einer Rationalisierung des Seelischen immer wieder abprallen muß" (S. 121). Wenn im seelischen Erleben auch zweifellos verschiedene Ordnungsbeziehungen in einem wandlungsfähigen Geschehen einander durchkreuzen, schließt dies doch eine Analyse dieser Beziehungen und der für sie kennzeichnenden Ordnung nicht aus, die freilich noch keine rationale „Theorie", d. h. Ableitung aus Erklärungsvoraussetzungen ist. Es scheint oft, daß B., aus Abneigung gegen psychologische Scheinerklärungen, schon die Möglichkeit der Kennzeichnung verneint. Auch daß ein Einzelgefühl von Gefühlsbereitschaften verschiedenster Art mitbestimmt wird, sagt nichts gegen seine Gegenstands- und Wertgebundenheit, die eben eine andere Richtung innerhalb der Gefühlsdynamik bedeutet. Wenn der Verf. betont, daß „sich menschliche Handlungen durch rein logische Erwägungen so gut wie niemals aufklären lassen", so darf man nicht übersehen, daß es ein anderes ist, eine solche „Erklärung" durch ein Einsichtigmachen „rein logischer Beziehungen" zu erhoffen oder sie auf Aktions- und Reaktionsformen in ihrer Tatsächlichkeit zurückzuführen; auch die Besinnung auf die Reaktionsform der Gefühle ist seelisches Ordnen, Zusammenhang-Erfassen, ja sogar „Erklären". Der Verf. weiß — als erfahrener Psychiater — sehr wohl von der Notwendigkeit, bei allen „seelischen" Funktionsbegriffen den Tatbestand von beiden Seiten, von der (biologischen) Gebarensseite und von der (psychologischen) Erlebnisseite, in Angriff zu nehmen. Von seinem Spezialfach als Ausgangsgebiet her wird verständlich, daß die biologische Betrachtungsweise bei den Fragen des Trieblebens überwiegt, während sie bei Sinneswahrnehmung, Zeitauffassung, Gedächtnis und Lernen zurücktritt, wo die Ergebnisse über das Gebaren der Tiere wie die Methoden seiner Erforschung in ihrer Übertragung auf den Menschen öfter erhebliche Hilfe leisten könnten und schon geleistet haben. Als Beispiel mag erwähnt werden, daß etwa zur Erklärung mancher Formen subjektiver Zeitschätzung die biologischen Rhythmen des leiblichen Geschehens mit Erfolg herangezogen werden können (wie das etwa in dem von G. E. Störring beschriebenen Fall des Totalverlustes der Merkfähigkeit in der Bedeutung des Hungers u. a. deutlich hervortritt).

Recht interessant ist die — aus Veröffentlichungen des Verf. schon bekannte — Stellungnahme zu den Fragen des Unbewußten, des „Unterbewußtseins" und dem ausführlich erörterten Verhältnis von Körper und Geist (die Ausdrücke Seele und Geist werden gleichbedeutend gebraucht), denen die beiden mittleren Hauptabschnitte gewidmet sind. Auf eine kurze Formel gebracht: Bumke bejaht das „Unbewußte" als schöpferische Quelle des seelischen Lebens, leugnet aber die Möglichkeit und Berechtigung einer Rationalisierung von Einzelakten unbewußten seelischen Geschehens, die in Form eines „Unterbewußtseins" eine Art Verdoppelung der Bewußtseinserscheinungen herbeiführe, wie sie besonders in den verschiedenen Formen der „Tiefenpsychologie", vor allem der Freudschen Psychoanalyse und ihren Ausläufern und bei G. E. Jung zutage tritt. In der Frage der Bedeutung von Hirnzentren vertritt der Verf. mit v. Monakow den vermittelnden Standpunkt, daß die meisten seelischen Zustände nur mit Teilbeziehungen in abgegrenzten Rindenstellen lokalisiert sind, in der Hauptsache aber, wenn auch örtlich sehr ungleich, zur ganzen Rinde in Beziehung stehen, wobei er mit v. Kries und Hoche darauf hinweist, „daß die Art eines psychischen Zustandes nicht bloß durch den Ort, sondern auch durch die Form einer nervösen Erregung bestimmt werden können"; dies wird durch den Gedanken ergänzt, daß auch „nicht bloß verschiedene Erregungen desselben Gewebes verschiedenen Bewußtseinszuständen, sondern auch gleichartige Erregungen verschiedener anatomischer Elemente gleichartigen seelischen Vorgängen entsprechen" könnten (S. 261f.). Unter Ablehnung des Materialismus und der von ihm im Grunde kaum zu unterscheidenden panpsychistischen Form der parallelistischen Theorie bekennt sich Bumke, da die seelischen Erscheinungen, soweit wir von ihnen wissen, an Lebewesen gebunden sind, zur Lehre von einer Wechselwirkung an der Grenzscheide von organischer und unorganischer Welt. Alle Organismen werden als *seelisch* reagierende Wesen aufgefaßt, wobei im verwickelt aufgebauten Organismus „mittels einer grandiosen Arbeitsteilung eine einzelne Psyche immer wieder einem größeren Verband unterstellt und ein Einzelbewußtsein immer wieder in ein Gesamtbewußtsein übernommen wird, das freilich von dem Bewußtsein des kleineren Verbandes und erst recht von dem des letzten Individuums — Individuum im eigentlichen Wortsinn gemeint — nichts mehr erfährt ... Jedes höhere und das höchste Bewußtsein geben allen unteren Instanzen Befehle, die von ihnen ausgeführt werden ... Niemand wird sich einbilden, daß die Wunder der organischen Welt und des menschlichen oder irgendeines anderen Bewußtseins damit hinreichend erklärt worden seien. Alle diese Dinge bleiben letzte Tatsachen, die wir hinnehmen müssen" (S. 172/173).

Viel Lesenswertes enthält der kritisch berichtende letzte Hauptabschnitt über „Die Persönlichkeit". Bei den Erörterungen über Vererbung und Erziehung (bes. S. 289) vermißt man freilich bei der etwas summarisch-skeptischen Einstellung des Mediziners eine genauere Klärung, worin eigentlich Erziehung besteht und wie sie vorgeht, welche Spielräume der Anlagen sie ermöglichen. Wertvoll bei der Erörterung von Kretschmers Typenlehre ist die Ergänzung durch den Hinweis auf die temperamentsmäßig ausgeglichenen „Syntonen" Bleulers, im Zusammenhang damit das mehrfach berührte Problem des harmonischen und disharmonischen Verhältnisses der erblich überkommenen Temperamentsbestandteile. Wertvoller Beitrag aus dem eigenen Forschungsgebiet des Verf. sind die angefügten Erörterungen über besondere „Einstellungen": Angst, Unsicherheit und Geltungsbedürfnis, Verwundbarkeit und Mißtrauen, verletztes Rechtsgefühl.

Für jeden, der wissenschaftlich mit seelischen Fragen sich beschäftigt, wird Bekanntschaft und Auseinandersetzung mit dem Buche Bumkes wertvoll sein können. An der Wahl vieler Beispiele, insbesondere der häufigen Kennzeichnung des Normalen vom Extrem des Pathologischen aus, merkt man den Psychiater, und zwar den erfahrenen und vorsichtigen Psychiater. Daneben zeigt die Fülle des geistesgeschichtlichen und allgemeingeschichtlichen Stoffes, die Heranziehung von

Gedanken und Verhaltensweisen großer Persönlichkeiten, von Staatsmännern und Feldherren, Dichtern, Musikern und bildenden Künstlern, Naturforschern und Technikern, die Berücksichtigung des philosophischen Schrifttums in einem sehr umfassenden Sinn einen Denker von großer Weite des Gesichtskreises, wie ihn die in Angriff genommene Aufgabe fordert.

E. UNGERER, Karlsruhe.

WEBER, HANS, **Untergrund und Oberflächengestalt im Thüringerwalde.** (Ein Beitrag zur Morphologie und Morphogenese des deutschen Mittelgebirgslandes. Monographien zur Geologie und Paläontologie herausg. von W. SOERGEL. Serie II, Heft 8.) Berlin: Verl. Gebr. Borntraeger 1941. VIII, 186 S. 34 Abb. im Text, 12 Tabellen. Preis brosch. RM. 21.60, geb. RM. 24.—.

In einer auf gründlichster eigener Anschauung beruhenden und bis in kleinste Einzelheiten vordringenden Landschaftsschilderung führt der Verf. den Nachweis, daß im Thüringer Wald zwischen den Landschaftsformen einerseits, dem geologischen Bau und Gesteinscharakter andererseits ein enger genetischer Zusammenhang besteht; schlagwortartig ausgedrückt, daß der Th. W. eine Strukturlandschaft, keine Skulpturlandschaft ist. Die Methode scheint daher nicht neu, das Ergebnis nicht überraschend, ja eigentlich selbstverständlich zu sein. Überraschend ist vielmehr, daß ein solcher Nachweis notwendig war und einmal geführt werden *mußte*. Und doch liegt gerade darin ein ausgesprochenes Verdienst des Verf., daß er einmal der Tatsachenferne und Abstraktheit moderner geomorphologischer Deduktionen das nüchterne Detail des geologischen Befundes gegenüberstellte und damit eine Entwicklung kennzeichnete, welche jeder Feldgeologe wohl schon mehr oder weniger bewußt mit Unbehagen verspürt hat. Denn auch nachdem sich die Morphologie von der blutleeren Schematisierung DAVISscher Prägung freigemacht hatte, blieb die oft reichlich abstrakte Voraussetzung des Endrumpfes zurück, der unbekümmert um die Unterschiede der Gesteinswiderständigkeit und Struktur entstandenen Verebnung. Daß diese Vorstellung für den Thüringer Wald nicht gilt, daß die hier vorhandenen Verebnungen sich einfach und ungezwungen aus den Festigkeitsunterschieden (im Sinne des Widerstandes gegen flächenhafte Abtragung) und aus der relativ flachen Lagerung erklären, mußte also einmal mit allem Rüstzeug der Detailuntersuchung klargelegt werden. Eine einheitliche Verebnung diskordant zu dem heute oberflächlich sichtbaren Gesteinsmosaik hat im Th. W. im Jungtertiär und wohl schon früher nicht bestanden. Der Th. W. war schon frühzeitig eine Schwelle, in der sich, nach Zerstörung der flachen Triasdecke, die drei streng strukturbedingten Typen der Grundgebirgslandschaft (mit Ausräumung der weniger widerstandsfähigen Granite), der Rotliegendlandschaft (mit Stufen 2ter Ordnung) und der Schiefergebirgslandschaft (mit teilweiser Exhumierung des variscischen Rumpfes) entwickelt haben. Der letzten Hebung (spättertiär oder altdiluvial) kommt entscheidende Bedeutung zu; daß sie differentiell, unter teilweiser Anpassung an alte Fugen verlief, möchte der Ref. unterstreichen, da er am Beispiel des Ruhlaer Sattels selbst auf diese „konsequente" Entwicklung aufmerksam gemacht hat (Über Gerüstbildung der Erdrinde, diese Zeitschr. **26**, 1938). Die dabei, d. h. während der tektonischen Verbiegung und Verstellung entstehenden Formen, welche auch strukturbedingt sind, bezeichnet Verf. als kinetisch.

Wie weit sich diese Schlüsse verallgemeinern lassen, ist natürlich eine andere Frage; daß das Problem aber in den anderen Grundgebirgsrümpfen Deutschlands ganz ähnlich gelagert ist, hat Ref. 1927 am Beispiel des Südschwarzwaldes nachdrücklich hervorgehoben (Z. Geomorphol. 3), was zu den Literaturzitaten S. 144 nachzutragen wäre. Es bleiben immerhin einige Erscheinungen, wie z. B. die Reliefumkehr, welche ohne Annahme einer präexistierenden diskordanten Kappungsebene schwer erklärbar sind; eine weitgehende Reliefabschwächung bei hoher Lage der Erosionsbasis genügt aber vielleicht zur Deutung, ebenso wie man sich auch den variscischen Endrumpf nicht als spiegelglatte Ebene ohne hindurchschimmernde Strukturunterschiede vorzustellen braucht.

Als Reaktion gegen die abstrakte Morphologie der äußerlichen Formen- und Reliefbetrachtung ist demnach die Arbeit WEBERS lebhaft zu begrüßen. Man muß allerdings die Thüringer Landschaft kennen oder an Hand dieser Darstellung und der Spezialkarten wandernd erleben, um den Inhalt voll würdigen zu können. Es ist ja nicht zu vermeiden, daß solche morphologische Detailstudien beim Lesen in der Studierstube ermüdend wirken. Eben im Mangel persönlichen Landschaftserlebens und persönlicher Landschaftsverbundenheit wurzeln m. E. die Irrwege vieler blutleerer moderner geomorphologischer Deutungen.

S. VON BUBNOFF, Greifswald.

FILIPJEV †, I. N., and J. H. SCHUURMANS STEKHOVEN JR., **A Manual of Agricultural Helminthology.** Leiden: E. J. Brill 1941. XV, 878 Seiten. 460 Abb. Preis brosch. hfl. 19.—, geb. hfl. 21.—.

Mit der Herausgabe, Ergänzung und teilweisen Neuschaffung dieses Standardwerkes hat sich SCHUURMANS-STEKHOVEN jr. ganz besondere Verdienste erworben. Für Jahre hinaus wird diese landwirtschaftliche Helminthologie das maßgebende Werk auf diesem Gebiete sein. Den Kern des vorliegenden Handbuches bildet das 1934 von FILIPJEV in russischer Sprache verfaßte Buch „Manual of Agricultural Helminthology", welches SCHUURMANS übersetzen ließ und auf Grund neuer Arbeiten und vor allen Dingen eigener Arbeiten umarbeitete, verbesserte und erweiterte. Über die Geschichte des Buches im einzelnen muß auf das Vorwort verwiesen werden. Der Plan des Werkes ist kurz folgender:

Im I. Teil (rd. 87 S.) wird die allgemeine Morphologie und Biologie der hier in Betracht kommenden Nematoden erörtert. — Der II. Teil behandelt die Systematik, in der umfangreiche Bestimmungsschlüssel unter Berücksichtigung der neuesten Ergebnisse und aller einschlägiger Arbeiten gebracht werden. Damit ist endlich die auf diesem Gebiet bisher herrschende große systematische Unsicherheit beseitigt worden. Ausgezeichnete Bilder ergänzen die Bestimmungsschlüssel. — Der III. Teil behandelt die technischen Methoden des Sammelns, Züchtens, Konservierens und Schneidens dieser meist sehr kleinen Nematoden. Dieser Teil bildet für alle, die sich überhaupt mit diesen Würmern beschäftigen wollen, sei es vom theoretischen oder praktischen Standpunkt aus, eine sichere Anweisung, die technischen Schwierigkeiten zu meistern, da nur wirklich brauchbare und von ersten Fachleuten erprobte Verfahren beschrieben wurden. — Der IV. Teil umfaßt 530 Seiten und bildet somit über die Hälfte des Buches. Als Einleitung zu diesem speziellen Teil wird über Wirtswahl, über das Problem physiologischer Rassen, über die Mittel zur Verbreitung sowie über die Feinde der pflanzenbewohnenden Nematoden gesprochen. Dann folgen Bestimmungsschlüssel und Beschreibungen der einzelnen Gattungen und Arten unter Angabe der Wirtspflanzen bei den

einzelnen Arten. Die wirtschaftliche Bedeutung besonders schädlicher Arten wird entsprechend betont. Wie gründlich die Verff. hier vorgegangen sind, geht z. B. daraus hervor, daß allein Heterodera schachtii, der berüchtigten Rübennematode, 62 Seiten, der Gattung Ditylenchus 60 Seiten gewidmet sind. — Der V. Teil (rd. 158 S.) behandelt die bei Insekten parasitierenden Nematoden und deren wirtschaftliche Bedeutung. Der Aufbau dieses Teiles ist entsprechend dem des vorhergegangenen. Sämtliche Ausführungen sind wieder aufs reichste mit Bildmaterial versehen, wodurch die Brauchbarkeit dieses Handbuches ganz außerordentlich erhöht wird.

Eine erstaunliche Fülle von Stoff ist unter Berücksichtigung von mehr als 1000 Arbeiten, welche bei den entsprechenden Abschnitten angeführt sind, zu einem geschlossenen Ganzen verarbeitet worden. Sowohl für den Praktiker (Land- und Forstwirtschaft, gärtnerische Betriebe) wie für den Theoretiker liegt endlich ein zuverlässiges Handbuch vor. Und da auch viele für die allgemeine Zoologie wichtigen Einzelheiten (Rassenbildung, Generationswechsel, Verbreitungsmöglichkeiten, Wirtswechsel usw.) darin zu finden sind, so gehört es in jede zoologische Bibliothek.

Das vorliegende Werk ist dem Andenken von Cobb, Filipjev, de Man, Micoletzky und Ritzema Bos gewidmet, fünf Forschern, welche um die allgemeine und besonders um die landwirtschaftliche Helminthologie bleibende Verdienste haben. Keiner von ihnen erlebte die Neuherausgabe des Werkes. Aber mit der Herausgabe und Neuschöpfung hat Schuurmans-Stekhoven den Genannten ein würdiges und bleibendes Denkmal gesetzt.

Die äußere Ausstattung ist hervorragend und der Preis ein sehr mäßiger. Albrecht Hase.

Handbuch der Biologie. Herausg. von L. v. Bertalanffy, Lieferung 1 (Band I, Heft 1). Potsdam 1942: Akademische Verlagsgesellschaft Athenaion. E. Ungerer, Die Erkenntnisgrundlagen der Biologie, 32 Seiten, 3 Tafeln, 21 Textabbildungen. Lieferung 2 (Band IV, Heft 1). E. Küster, Die Zelle und die Gewebe des pflanzlichen Organismus. 32 Seiten, 2 Tafeln, 35 Textabbildungen. Lieferung 3 (Band VI, Heft 1). W. Kühnelt, Prinzipien der Systematik. J. Meixner, Baupläne der Tiere. 32 Seiten, 2 Tafeln, 18 Textabbildungen. Subskriptionspreis je RM 3.50.

Mit den vorliegenden 3 Lieferungen setzt ein Werk über das Gesamtgebiet der Biologie ein, zu dessen Bearbeitung der durch seine „Theoretische Biologie" und zahlreiche anderen Veröffentlichungen aus dem Gebiet der allgemeinen Biologie bekannte Herausgeber Prof. Dr. von Bertalanffy, Wien, eine Reihe namhafter Fachgelehrter gewonnen hat, deren Bewährung und Erfahrung auf den einzelnen Gebieten biologischen Wissens eine sachlich einwandfreie, lebendige, auf eigener Forschung beruhende Darstellung erwarten läßt. Das ganze Handbuch der Biologie ist auf 9 Bände veranschlagt und gliedert sich in 4 Hauptabteilungen, deren erste der allgemeinen Biologie, d. h. den grundlegenden Lebenserscheinungen und ihren Gesetzmäßigkeiten, gewidmet ist und 3 Bände umfassen soll. Die zweite Abteilung, 1 Band, behandelt Bau und Funktionen des pflanzlichen Organismus sowie das System der Pflanzenwelt. In entsprechender Weise erfaßt die dritte Abteilung in 2 Bänden den Bau und die Funktionen des Tierkörpers, die systematische Zoologie, die Verbreitung der Tierwelt und ihren Wandel in der Zeit. Abteilung IV, 3 Bände, ist dem Menschen gewidmet, bringt eine Schilderung der menschlichen Anatomie und Physiologie, eine Darstellung der angewandten Botanik und Zoologie, und endlich, in einem besonderen Band, die Rassenkunde und Rassenpflege. Ein Ergänzungsband soll dann das sehr erwünschte Wörterbuch der Biologie mit kurzen sprachlichen Ergänzungen bringen. Das Handbuch stellt den ersten Versuch dar, unser ganzes derzeitiges biologisches Wissen in verständlicher Form und doch streng wissenschaftlich dem neuesten Stand der Forschung gemäß zusammenzufassen. Es ist zunächst bestimmt für den Lehrer, den Studenten der biologischen Wissenschaften, den Arzt, den Philosophen und andere an biologischen Problemen interessierte Leser. Es wird aber zweifellos auch für den fortgeschrittenen Fachmann, der ja meist nur ein beschränktes Gebiet aus eigener Anschauung zu übersehen vermag, eine wertvolle Hilfe sein, wenn der großzügig angelegte Plan in allen seinen Teilen so gut gelingt, wie Herausgeber und Bearbeiter dies erwarten lassen und wie die vorliegenden drei ersten Lieferungen es versprechen.

Lieferung 1 bildet den Anfang des von E. Ungerer bearbeiteten ersten Abschnittes von Band 1: „Die Erkenntnisgrundlagen der Biologie, ihre Geschichte und ihr gegenwärtiger Stand". Nach einer kurzen Darstellung der Bedeutung der Biologie in der Gegenwart geht der Verf. an eine erste Sichtung der Aufgaben der Biologie und bringt dann in der vorliegenden Lieferung die Geschichte des Lebensproblems bis in das 18. Jahrhundert. Man wird nach dieser gründlichen historischen Darstellung auf die folgenden Abschnitte gespannt sein können, die die gegenwärtige Lage dieses Problems beleuchten sollen.

Lieferung 2 bildet den Anfang des botanischen Bandes mit einer Darstellung der Zellen- und Gewebelehre der Pflanzen von Ernst Küster. Dabei werden jeweils die anatomischen Tatsachen mit physiologischen Gesichtspunkten in Zusammenhang gebracht und in sehr lebendiger Weise unter Beigabe zahlreicher guter Abbildungen dargestellt. Den Schluß der Lieferung bildet ein Abschnitt über die Forschungsziele der Pflanzenanatomie, in dem auch die pathologische Anatomie zu Wort kommt.

Lieferung 3, das erste Heft der zoologischen Abteilung, beginnt mit einem Aufsatz von W. Kühnelt über die Prinzipien der Systematik, auf den ein noch nicht abgeschlossener Abschnitt über die Baupläne der Tiere und ihre stammesgeschichtlichen Beziehungen von J. Meixner folgt. Beide Beiträge zeigen, daß die einzelnen Verfasser ihre Abschnitte sehr gut aufeinander und auf den Plan des Ganzen abgestimmt haben. Beide zeigen darüber hinaus, wieweit die Darstellung im Handbuch in die moderne biologische Problematik vordringt: die Ausführungen von Meixner über die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Tierstämmen sind in dieser Hinsicht besonders bemerkenswert und auch für den zoologischen Fachmann reich an Anregungen und neuen Gedanken.

Die Ausstattung der vorliegenden Lieferungen ist vorzüglich, das Papier bestes Kunstdruckpapier, die Abbildungen sind technisch durchweg ausgezeichnet wiedergegeben und gut ausgewählt. Das große Format gestattet auch eine übersichtliche Gruppierung und verhältnismäßig große Wiedergabe der Bilder. Die Beigabe von bunten Tafeln, die mit dem Text in ebenso enger Verbindung stehen wie die Textbilder, erlaubt auch farbige Naturerscheinungen getreu wiederzugeben, wie das z. B. aus dem Beitrag von Kühnelt vorteilhaft ersichtlich ist. Der Preis der Lieferungen ist, an der Ausstattung gemessen, nicht zu hoch, das Erscheinen in Lieferungen ermöglicht eine bequeme Anschaffung des Werkes, dem wir die besten Wünsche auf den Weg geben. H. Weber, Straßburg i. Elsaß.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Fritz Süffert, Berlin W 9.
Springer-Verlag in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.